

D9

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **84102731.1**

22 Anmeldetag: **13.03.84**

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 09 B 43/00**  
**C 09 B 44/00, C 09 B 39/00**  
**C 09 B 62/00**  
**//C09B29/30, C09B31/08,**  
**D06P1/02, D21H1/46**

30 Priorität: **16.03.83 CH 1438/83**  
**08.08.83 CH 4299/83**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**24.10.84 Patentblatt 84/43**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB IT LI**

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**  
**Postfach**  
**CH-4002 Basel(CH)**

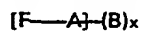
72 Erfinder: **Adam, Jean-Marie, Dr.**  
**Rue de Village Neuf 60 D**  
**F-68300 Rosenau(FR)**

72 Erfinder: **Schwander, Hansrudolf, Dr.**  
**Unterm Schellenberg 189**  
**CH-4125 Riehen(CH)**

74 Vertreter: **Zumstein, Fritz sen., Dr. et al.**  
**Bräuhausstrasse 4**  
**D-8000 München 2(DE)**

54 **Azoverbindungen.**

57 Beschrieben werden neue basische und kationische  
Azoverbindungen der Formel



worin die Symbole, F, A, B und x die in Anspruch 1  
angegebene Bedeutung haben, Verfahren zu deren Herstel-  
lung und deren Verwendung, vor allem als Farbstoffe zum  
Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, Leder und vor  
allem Papier, wobei man rot gefärbte Materialien mit guten  
Gesamteigenschaften erhält.

1-14355/14527/+Azoverbindungen

Die Erfindung betrifft neue Azoverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, Leder und vor allem Papier.

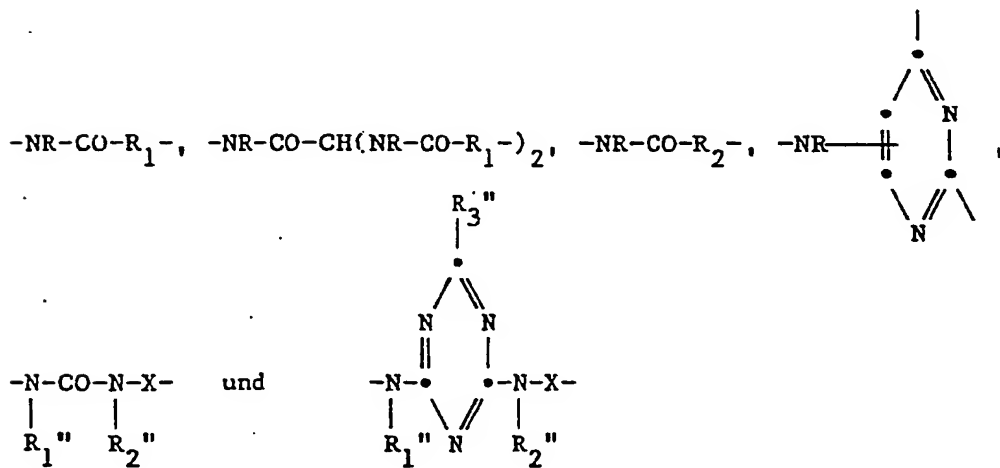
Die neuen Azoverbindungen entsprechen der Formel I



worin bedeuten: :

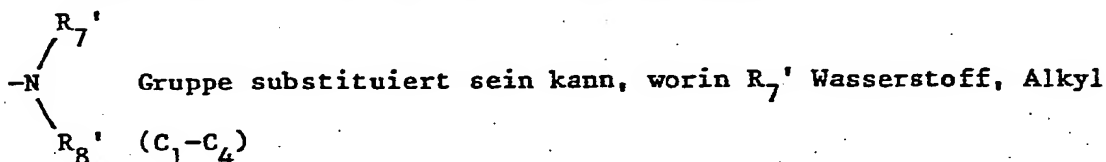
F den Rest einer sulfonsäuregruppenhaltigen Azoverbindung,

A einen Rest der Formel



worin bedeuten:

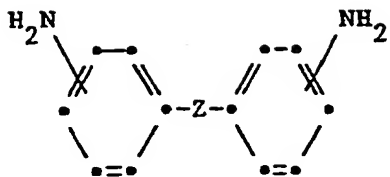
- R Wasserstoff oder  $C_1-C_4$ -Alkyl,  
 $R_1$  einen unverzweigten oder verzweigten  $C_1-C_6$ -Alkylenrest, oder einen  $C_1-C_6$ -Vinyleenrest,  
 $R_2$  einen heterocyclischen Rest,  
 $R_1''$  und  $R_2''$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1-C_4$ -Alkyl wobei im Falle von  $R_2''$  die  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe, durch eine



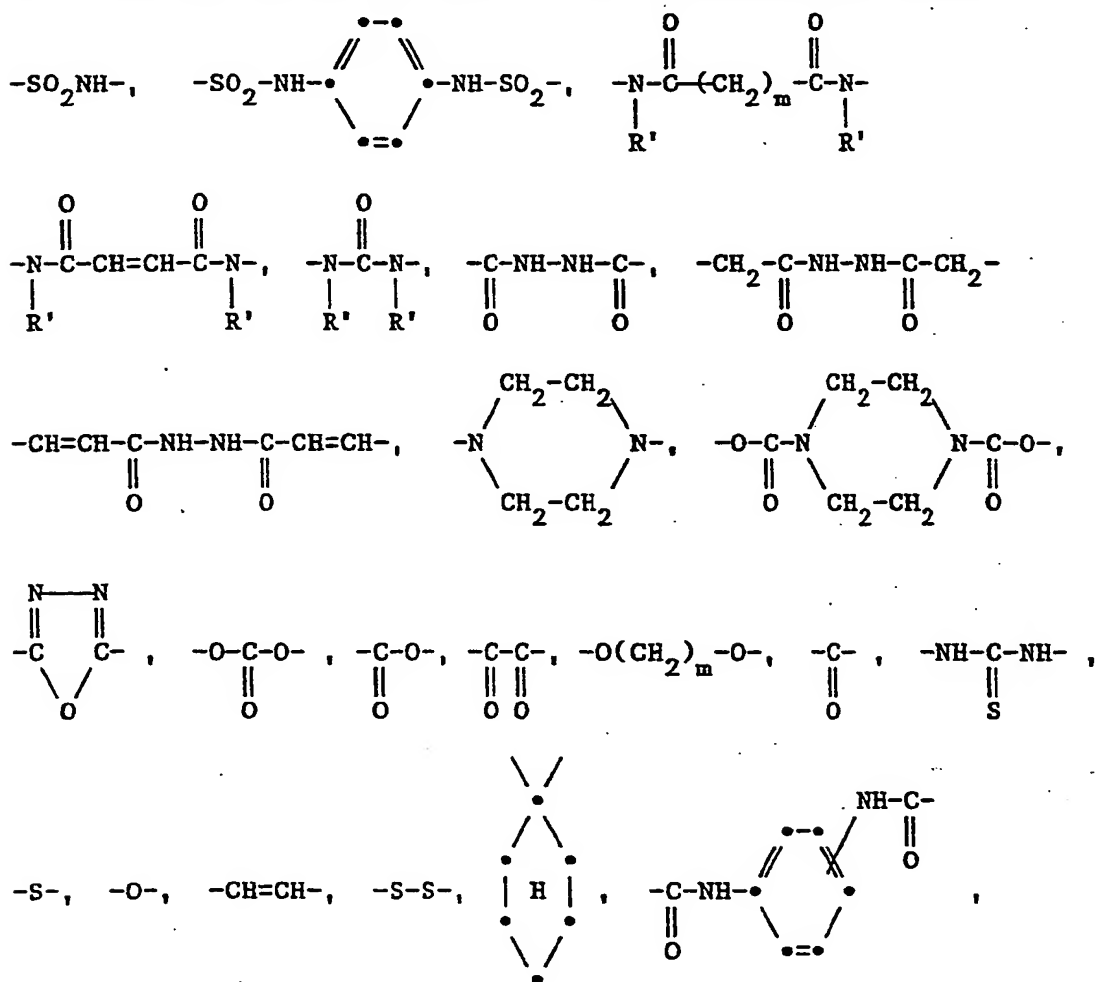
gegebenenfalls durch Hydroxyl, Phenyl oder Carbamoyl substituiert, Cyclohexyl gegebenenfalls durch 1 bis 3 Methylgruppen substituiert oder einen Phenylrest darstellt, und

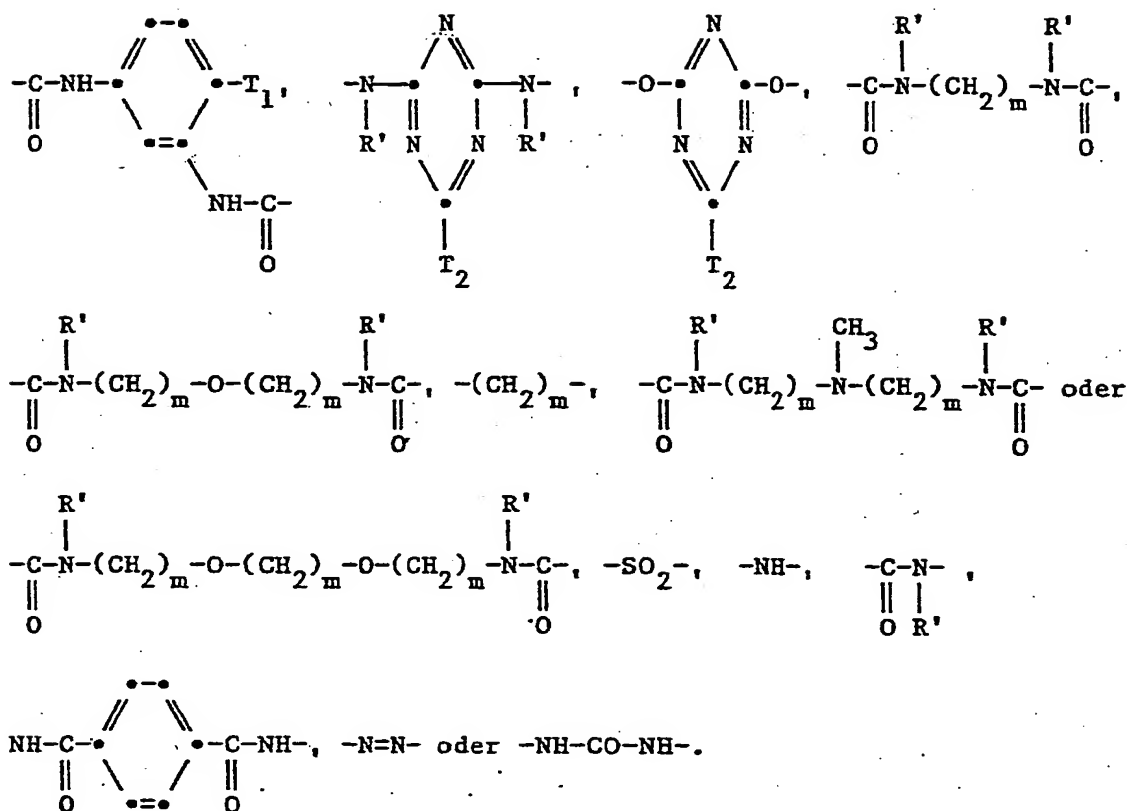
- $R_8'$  Wasserstoff, Alkyl ( $C_1-C_4$ ) gegebenenfalls durch Hydroxyl, Phenyl oder Carbamoyl substituiert, bedeutet oder die Reste  $R_7'$  und  $R_8'$  bilden zusammen mit dem gemeinsamen N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinring,  
 $R_3''$  Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Alkyl, Aryl oder eine gegebenenfalls mono- oder di-substituierte Aminogruppe, deren Substituenten gegebenenfalls über ein Heteroatom ringgeschlossen sein können,  
X die direkte Bindung zu B, oder einen  $C_1-C_6$ -Alkylenrest, einen Triazinylrest, einen Pyrimidylrest, einen Halogen substituierten Pyrimidylrest oder einen Phenylrest und  
B einen basischen oder kationischen Rest, x mindestens 1, vorzugsweise 1 oder 2, und insbesondere 1 mit der Bedingung, dass im Molekül gleichviel oder mehr Gruppen B vorhanden sind als Sulfonsäuregruppen.

In dem für F definierten Rest einer sulfonsäuregruppenhaltigen Azoverbindung gehört die Diazokomponente vor allem der aromatisch carbocyclischen Reihe an, wie beispielsweise der Anilin-, Aminonaphthalin-, Aminodibenzofuran-, Benzthiazol-aminophenyl- oder Aminoazobenzolreihe. Die Diazokomponente kann aber auch abgeleitet sein von Diaminen der Formel



worin Z die direkte Bindung oder einen zweiwertigen Rest bedeutet;  
als derartige zweiwertige Reste Z sind beispielsweise genannt:

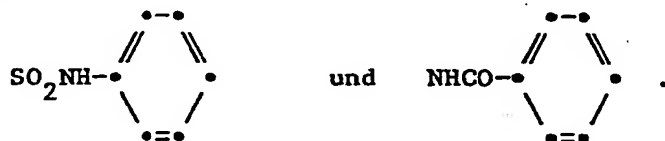




In diesen Formeln bedeutet der Rest R' Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen; T<sub>1</sub> ist ein Halogenatom wie Fluor, Chlor oder Brom, ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen; T<sub>2</sub> ist ein Halogenatom wie Fluor, Chlor oder Brom, oder ein Rest der Formel -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH oder -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> oder es hat auch die Bedeutung der basischen bzw. kationischen Gruppe B und der Index m ist gleich 1, 2, 3 oder 4.

In den bevorzugten Azoverbindungen leitet sich die Diazokomponente von der Aminoazobenzolreihe ab. Die Kupplungskomponente gehört bevorzugt der Naphthalinreihe an; sie steht vorzugsweise für 1-Hydroxy-6-amino-naphthalin-3-sulfonsäure, 1-Hydroxy-7-amino-naphthalin-3-sulfonsäure, 1-Hydroxy-8-amino-naphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Hydroxy-6-(benzoylamino)-naphthalin-3-sulfonsäure und 1-Hydroxy-7-(benzoylamino)-naphthalin-3-sulfonsäure.

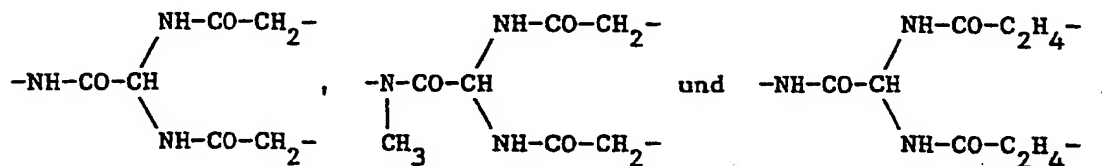
Sowohl die Diazokomponente als auch die Kupplungskomponente können weiter substituiert sein; als Substituenten kommen in Frage: die in Azofarbstoffen üblichen Substituenten wie  $C_1-C_4$ -Alkyl (unverzweigt und verzweigt), z.B. Methyl, Aethyl, iso-Propyl, n-Propyl;  $C_1-C_4$ -Alkoxy (unverzweigt und verzweigt), z.B. Methoxy, Aethoxy, n-Propoxy, tert-Butoxy, Phenoxy,  $SO_2NH$ -Alkyl- $C_1-C_4$ ,  $NHCO$ -Alkyl- $C_1-C_4$ ,



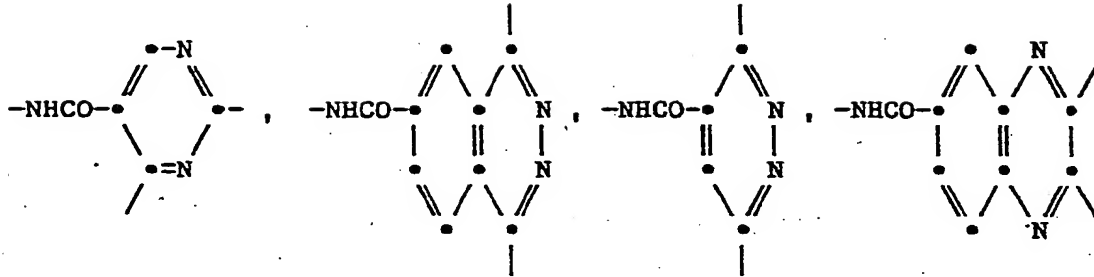
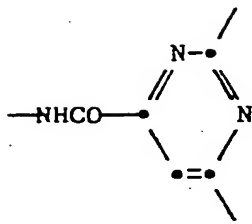
In den bevorzugten Azoverbindungen der Formel I bedeutet F den Rest einer sulfonsäuregruppenhaltigen Disazoverbindung.

Bedeutet A einen Rest der Formel  $-NR-CO-R_1-$ , worin R = Wasserstoff oder  $C_1-C_4$ -Alkyl und  $R_1$ ,  $C_1-C_6$ -Alkylen oder  $C_1-C_6$ -Vinylen bedeutet, so handelt es sich beim  $C_1-C_4$ -Alkyl- und  $C_1-C_6$ -Alkylenrest sowohl um unverzweigte und verzweigte Reste; der  $C_1-C_6$ -Alkylenrest  $R_1$  kann noch substituiert sein (z.B. durch OH, Halogen, wie F, Cl, Br); als derartige Reste A sind beispielsweise genannt:  $-NH-CO-CH_2-$ ,  $-NH-CO-CH_2CH_2-$ ,  $-NH-CO-CH=CH_2$ ,  $-NH-CH-CH_2-CCl_2$  und  $-NH-CO-CH-CH_2-$ .

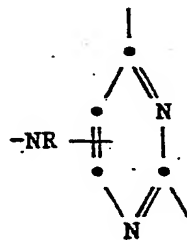
Bedeutet A einen Rest der Formel  $-NR-CO-CH(NR-CO-R_1-)_2$ , worin R und  $R_1$  die angegebene Bedeutung haben, so handelt es sich beispielsweise um folgende Verbindungen:



Bedeutet A einen  $-NR-CO-R_2-$  Rest, so kommen als heterocyclische  $R_2$ -Reste unsubstituierte oder substituierte (z.B. durch Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom) Reste in Frage; als derartige Reste A sind beispielsweise die folgenden genannt:



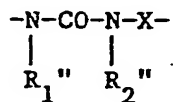
Bedeutet A einen Rest der Formel



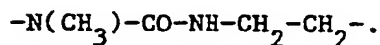
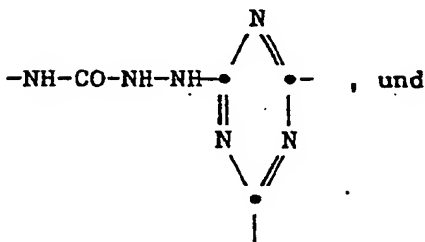
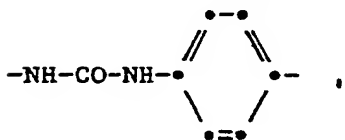
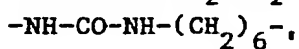
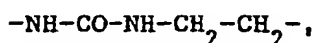
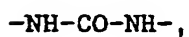
- 7 -

so kann dieser heterocyclische Rest noch weiter substituiert sein  
(z.B. durch Halogen, vorallem Cl).

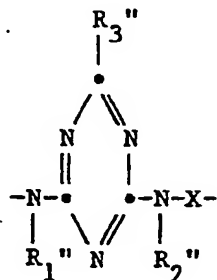
Bedeutet A einen Rest der Formel



so kommen als derartige Reste beispielsweise in Frage:

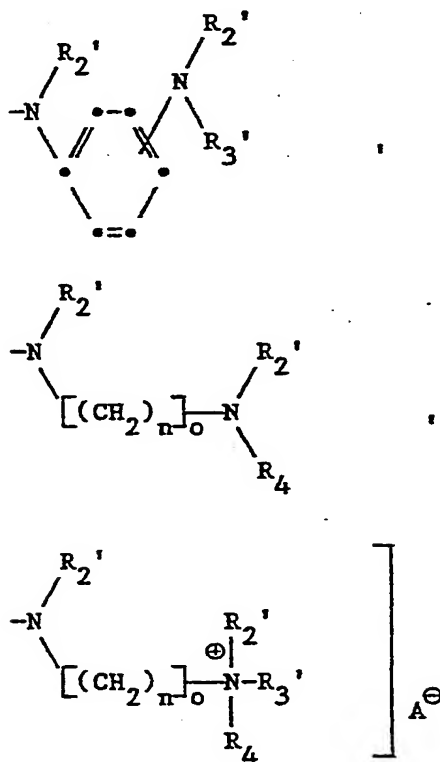


Bedeutet A schliesslich einen Rest der Formel





so besitzen  $R_1''$ ,  $R_2''$  und  $X$  die angegebene Bedeutung.  $R_3''$  in der Bedeutung von Halogen stellt das Fluor, Chlor oder Bromatom dar, in der Bedeutung von  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder  $C_1-C_4$ -Alkyl einen unverzweigten oder verzweigten Alkoxyrest bzw. Alkylrest und in der Bedeutung von Aryl vorallem einen Phenyl- oder Naphthylrest; bedeutet  $R_3''$  eine mono- oder disubstituierte Aminogruppe, so kommen beispielsweise die folgenden Gruppen in Frage:



worin bedeuten:

$R_2'$  und  $R_3'$  unabhängig voneinander: Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl (unverzweigt und verzweigt),  $C_3-C_4$ -Alkenyl, Benzyl, Phenyläthyl die durch OH,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, Halogen (F, Cl, Br), CN, Amino oder Mono-

und Di- $C_1-C_4$ -Alkylamino oder deren Ammoniumverbindungen oder Trialkyl( $C_1-C_4$ )-ammonium und der Benzyl- und Phenyläthylrest zusätzlich durch  $C_1-C_4$ -Alkyl substituiert sein können;

$R_4$  den Rest  $R_2'$  und zusätzlich gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl, OH,  $C_1-C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl oder

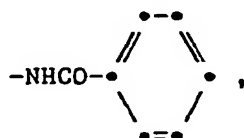
die Gruppe  $-N \begin{array}{l} \nearrow R_2 \\ \searrow R_4 \end{array}$  ;

n die Zahlen 2 oder 3 und 0, wenn  $\alpha = 1$  ist,

$\alpha$  die Zahlen 0, 1 oder 2, und

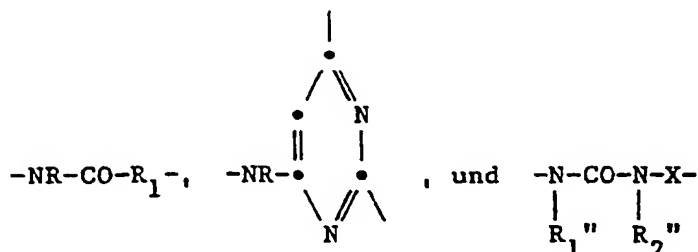
$A^\ominus$  ein Anion.

Der Rest A ist direkt oder über ein Brückenglied, z.B.



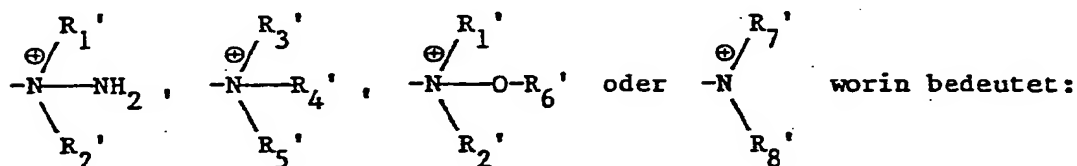
vorteilhaft an die Kupplungskomponente der Azoverbindung F gebunden, wobei die -NR-Gruppe bzw. -NR<sub>1</sub>"-Gruppe des Restes A der Aminogruppe der Kupplungskomponente im Farbstoffrest F entspricht.

In den bevorzugten Azoverbindungen der Formel I bedeutet A einen Rest der Formel



worin  $R_1''$ ,  $R_2''$  und X die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben; besonders interessant sind solche Farbstoffe, worin X eine  $C_1-C_6$ -Alkylengruppe darstellt.

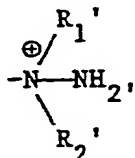
Als basische oder kationische Reste B kommen vorallem Aminogruppen, Hydrazin- oder Hydroxylaminogruppen in Betracht. Insbesondere handelt es sich um folgende Gruppen:



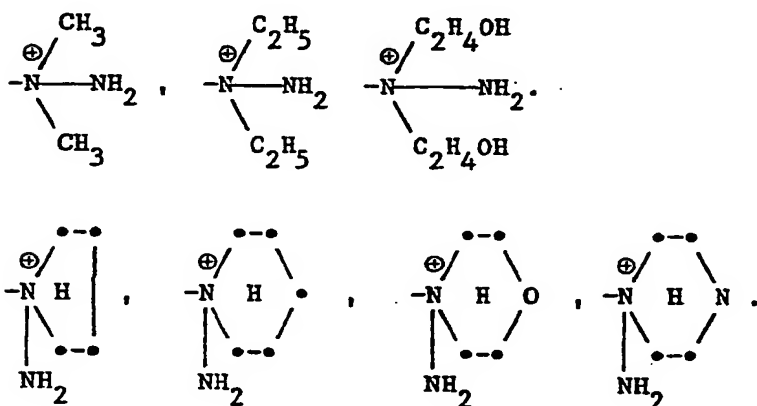
$\text{R}_1'$  bis  $\text{R}_4'$  unabhängig voneinander einen Alkylrest ( $\text{C}_1-\text{C}_4$ ), der gegebenenfalls durch eine Hydroxylgruppe substituiert ist,  $\text{R}_5'$  und  $\text{R}_6'$  unabhängig voneinander einen Alkylrest ( $\text{C}_1-\text{C}_4$ ),  $\text{R}_7'$  Wasserstoff, Alkyl ( $\text{C}_1-\text{C}_4$ ) gegebenenfalls durch Hydroxyl, Phenyl oder Carbamoyl substituiert, Cyclohexyl gegebenenfalls durch 1 bis 3 Methylgruppen substituiert oder einen Phenylrest,  $\text{R}_8'$  Wasserstoff, Alkyl ( $\text{C}_1-\text{C}_4$ ) gegebenenfalls durch Hydroxyl, Phenyl, oder Carbamoyl substituiert, oder die Reste  $\text{R}_1'$  und  $\text{R}_2'$  oder die Reste  $\text{R}_3'$  und  $\text{R}_4'$  oder die Reste  $\text{R}_7'$  und  $\text{R}_8'$  bilden zusammen mit dem gemeinsamen N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinring und die Reste  $\text{R}_3'$ ,  $\text{R}_4'$  und  $\text{R}_5'$  mit dem gemeinsamen N-Atom einen Pyridiniumring oder einen Rest der Formeln



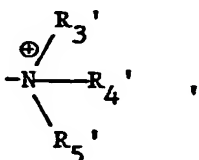
Handelt es sich bei B um einen kationischen Hydrazinrest der Formel



so bedeuten die Reste  $R_1'$  und  $R_2'$  unabhängig voneinander Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen. Die Alkylreste können gegebenenfalls durch eine Hydroxylgruppe substituiert sein oder mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinring bilden. Beispielsweise kommen die folgenden Reste in Frage:

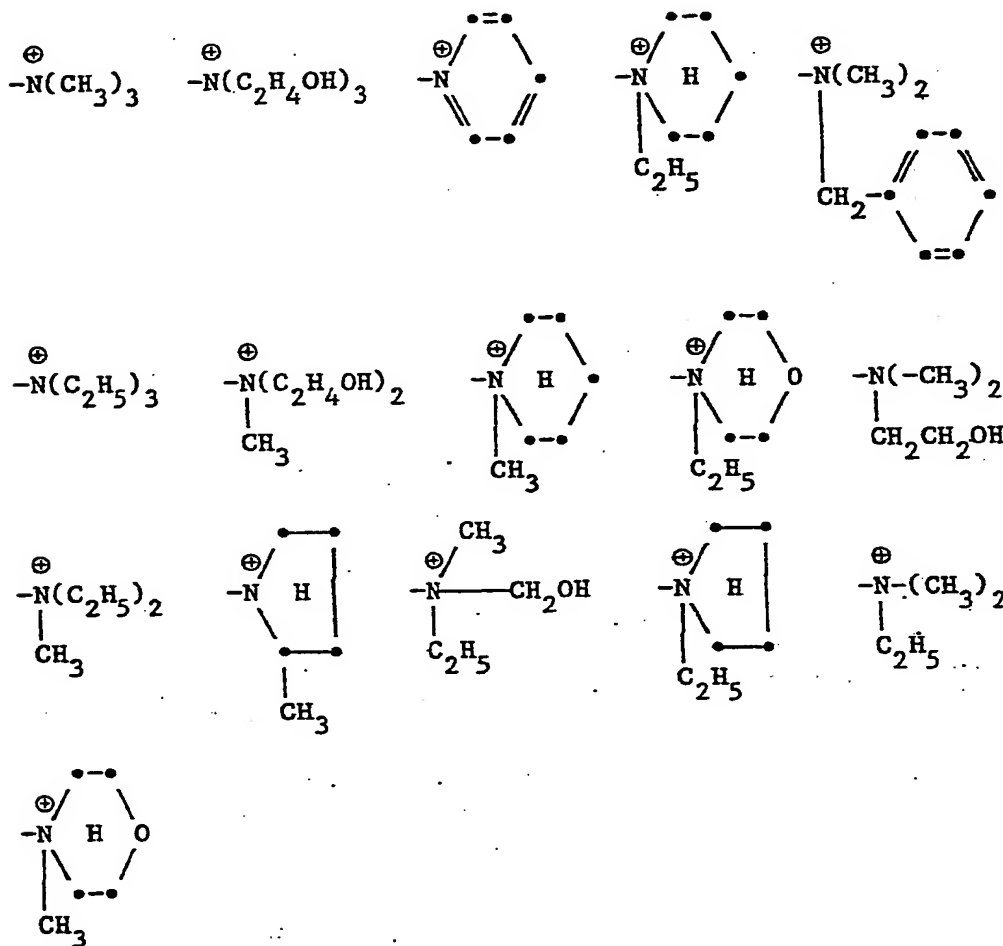


Hat B die Bedeutung einer Aminogruppe der Formel

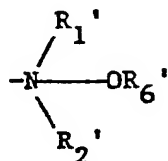


so bedeuten die Reste  $R_3'$ ,  $R_4'$  und  $R_5'$  unabhängig voneinander einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, wobei die Reste  $R_3'$  und  $R_4'$  noch durch eine Phenyl- oder Hydroxylgruppe substituiert sein können. Die Reste  $R_3'$  und  $R_4'$  können ebenfalls mit dem gemeinsamen N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinring bilden.

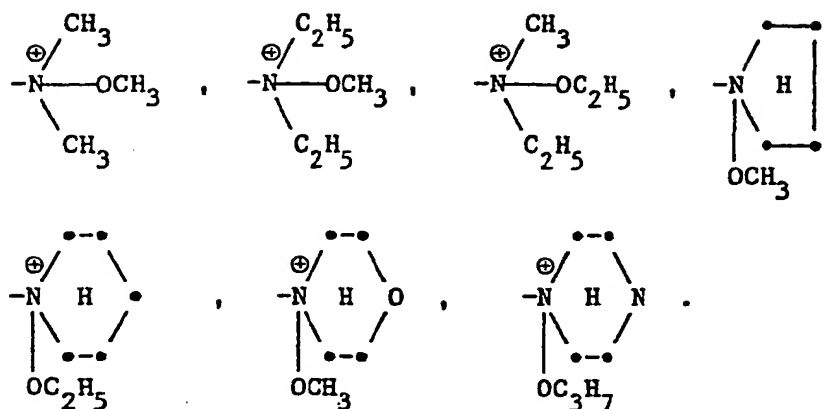
Als derartige kationische Aminogruppen kommen beispielsweise in Frage:



Bedeutet der Rest B einen kationischen Hydroxylaminorest der Formel

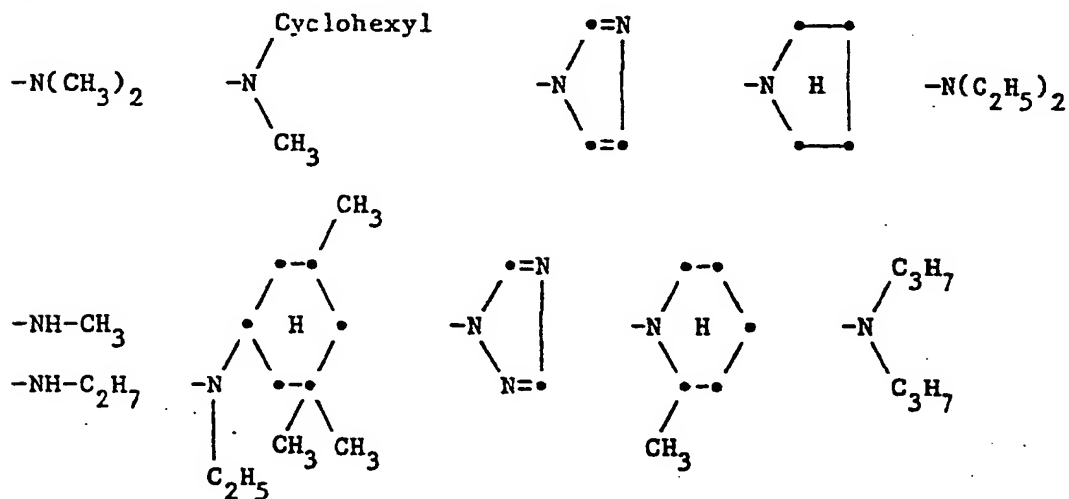


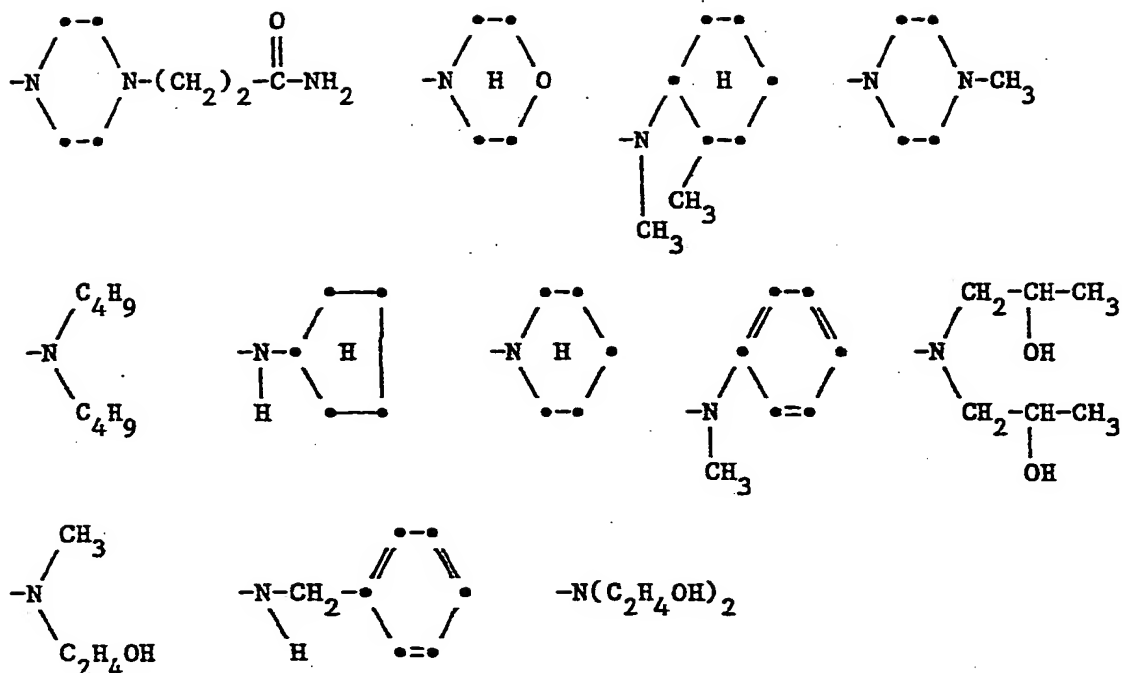
so haben die Reste  $R_1'$  und  $R_2'$  die bereits angegebene Bedeutung. Der Rest  $R_6'$  ist ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen. Die folgenden kationischen Hydroxylaminoderivate sind beispielsweise genannt:



Schliesslich bedeutet der Rest B eine Aminogruppe der Formel  $\begin{array}{c} \text{R}_7' \\ \diagup \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}_8' \end{array}$ .

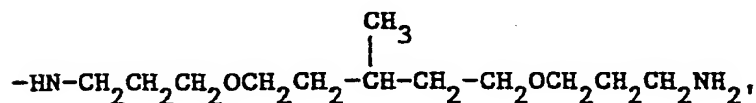
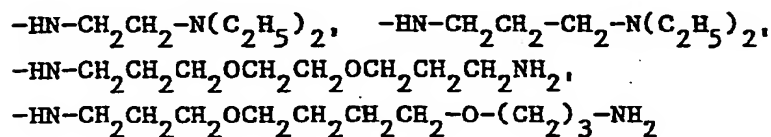
Die Reste  $\text{R}_7'$  und  $\text{R}_8'$  sind Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; dabei kann der Alkylrest noch durch eine Hydroxyl-, Phenyl- oder Carbamoylgruppe substituiert sein. Weiterhin hat der Rest  $\text{R}_7'$  die Bedeutung eines gegebenenfalls durch 1 bis 3 Methylgruppen substituierten Cyclohexylrestes oder eines Phenylrestes. Schliesslich können die Reste  $\text{R}_7'$  und  $\text{R}_8'$  mit dem gemeinsamen N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinring bilden. Als derartige Aminogruppen sind beispielsweise genannt:

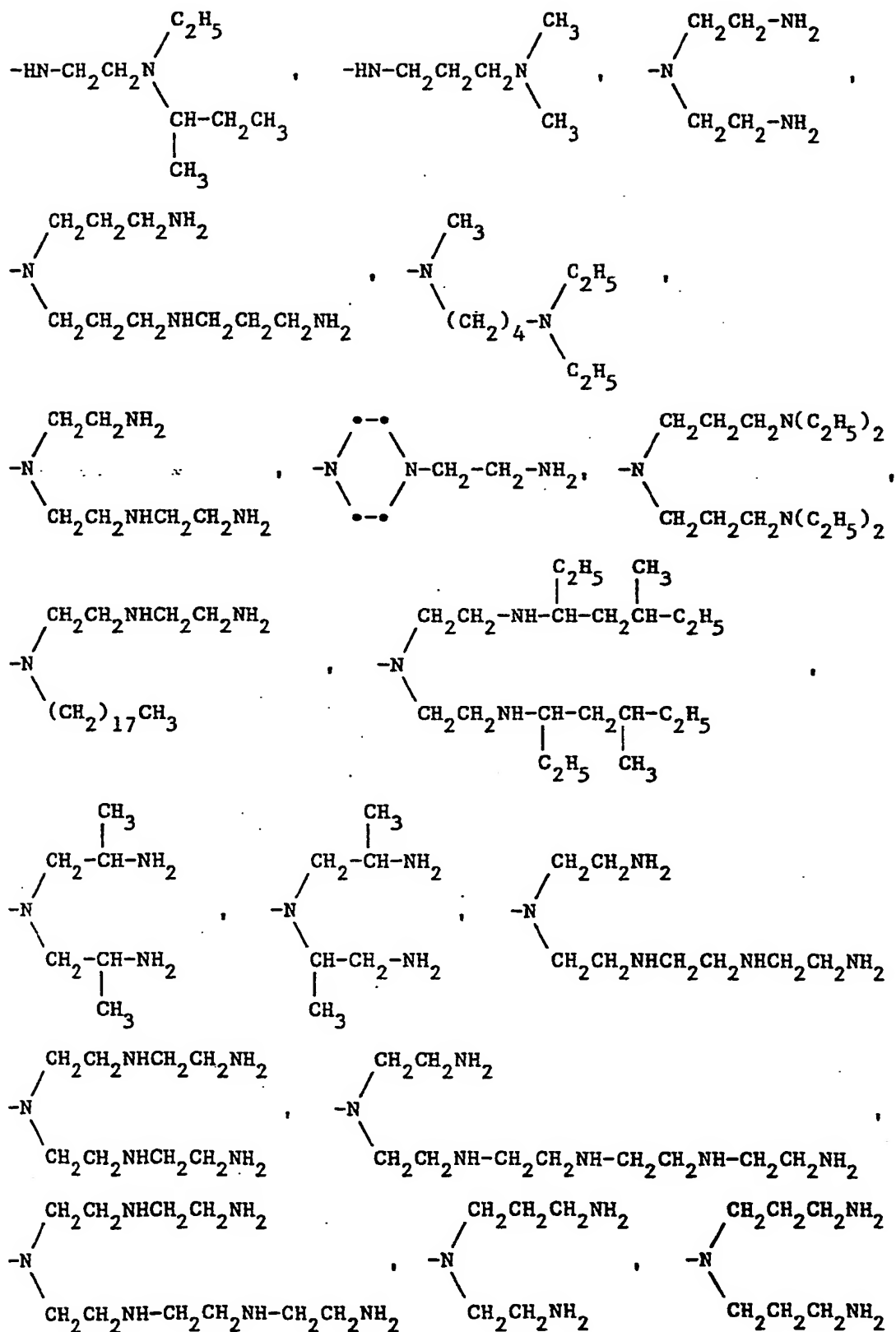




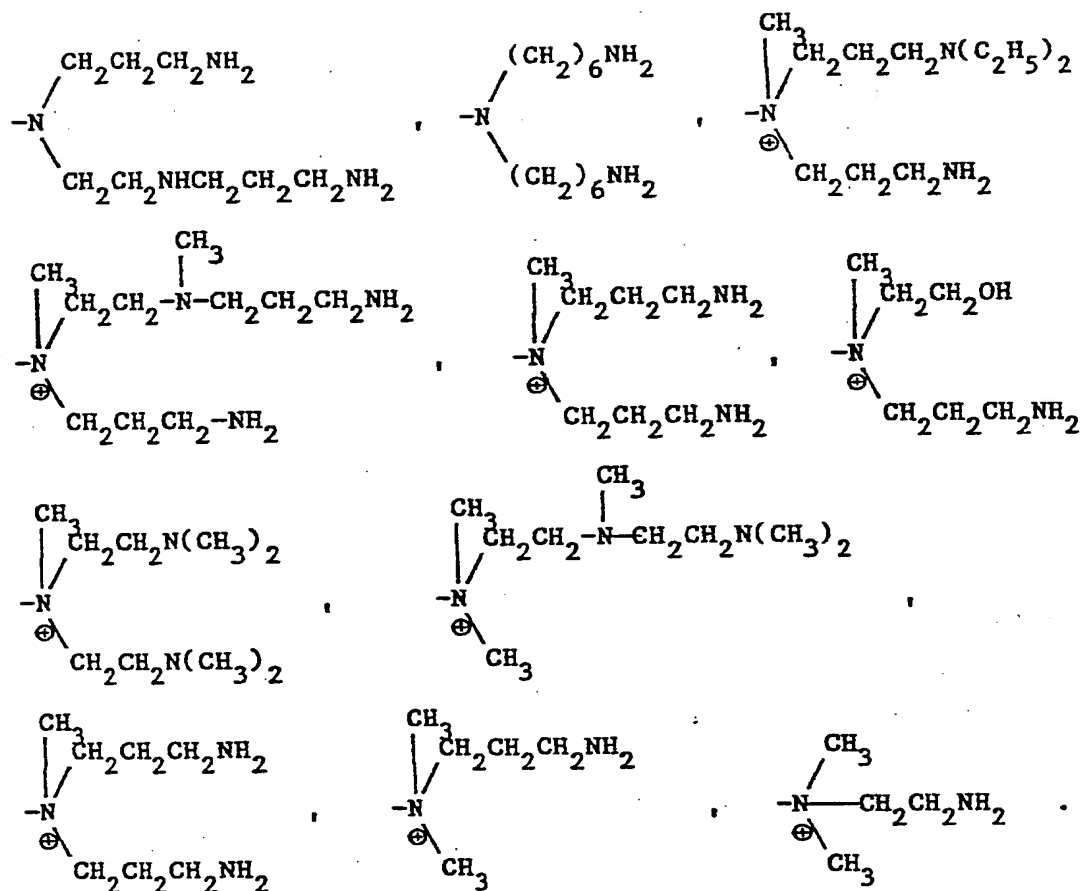
Ausser diesen basischen oder kationischen Resten kann B auch noch den Rest eines basischen oder kationischen Polyamins darstellen.

Aus der grossen Vielzahl der möglichen Polyaminreste sind beispielsweise genannt:







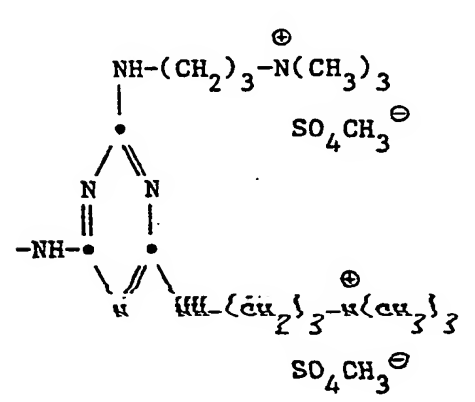
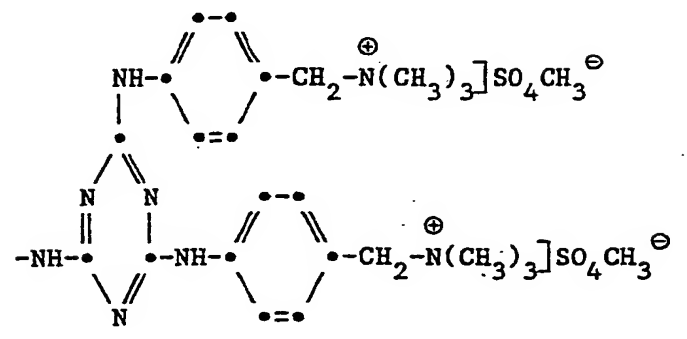
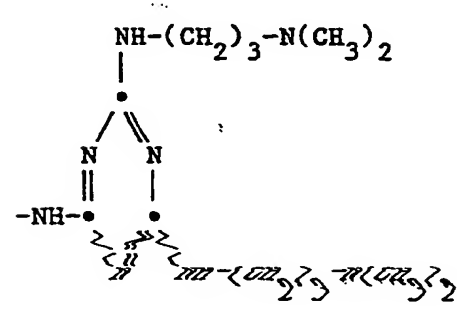
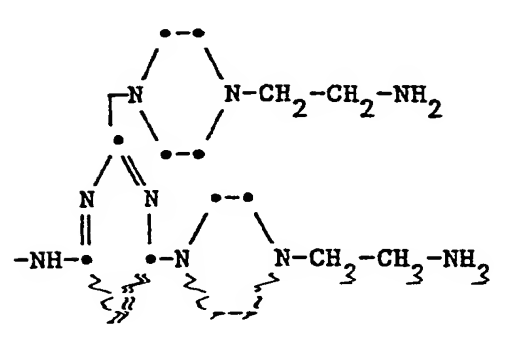
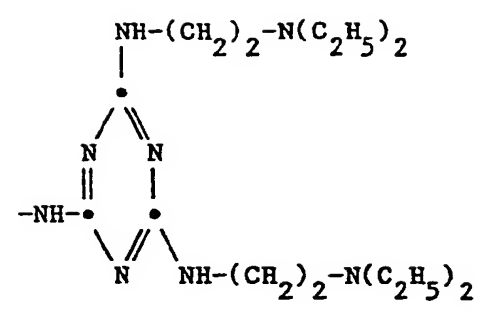
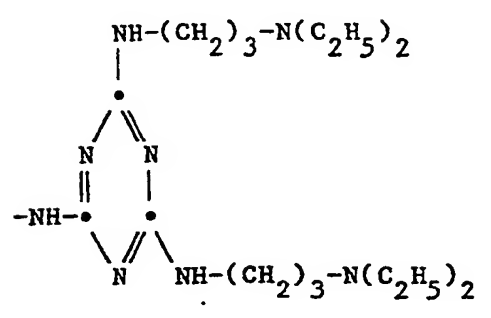


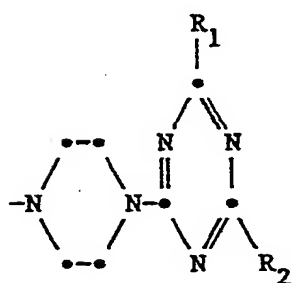
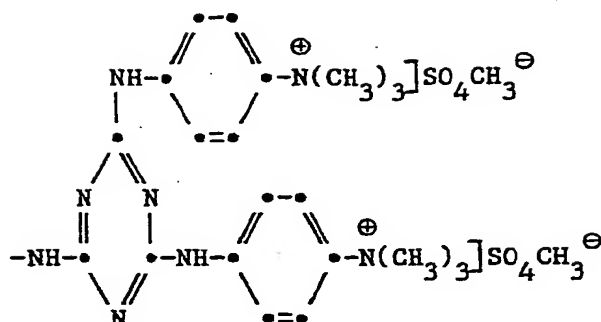
In den Fällen, wo eine  $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ -Gruppierung vorliegt, kann das N-Atom

auch mit 2 einzelnen Bindungen ( $\text{N}-\text{CH}_2$ ) zu A, Bestandteil eines

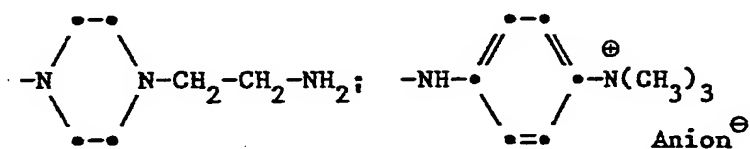
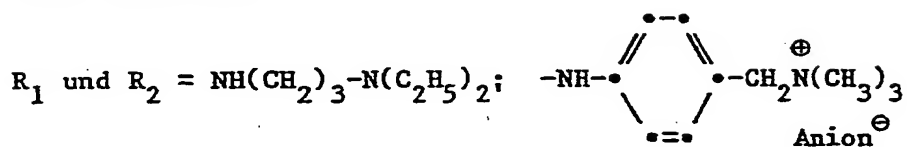
Aziridin-Ringes der Formel  $-\text{CH}-\text{CH}-$  sein.







worin bedeuten:



Die Gruppe B ist an den Rest A mindestens einmal gebunden und kann zusätzlich noch in der Azoverbindung F, (auch in der Diazokomponente) direkt oder vor allem über einen Substituenten wie z.B. einer Alkyl-, Alkoxy-, Acylamino- oder Sulfonamidogruppe gebunden, lokalisiert sein.

Bedeutet B eine kationische Gruppe, so liegen die Azoverbindungen der Formel I in Form ihrer anorganischen oder organischen Salze vor.

Als Gegenion kommen sowohl anorganische wie organische Anionen in Frage; beispielsweise sind genannt: Halogenid-, wie Chlorid-, Bromid- oder Jodid-, Bortetrafluorid-, Sulfat-, Methylsulfat-,

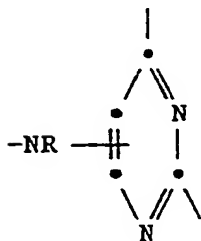
Aminosulfat-, Perchlorat-, Carbonat-, Bicarbonat-, Phosphat-, Phosphormolybdat-, Phosphorwolframat-, Phosphorwolframmolybdat-, Benzolsulfonat-, Naphthalinsulfonat-, 4-Chlorbenzoesulfonat-, Oxalat-, Maleinat-, Formiat-, Acetat-, Propionat-, Lactat-, Succinat-, Chloracetat-, Tartrat-, Methansulfonat- oder Benzoationen, oder komplexe Anionen, wie das von Chlorzindoppelsalzen.

Bevorzugte Anionen sind in Abhängigkeit von der Verwendungsart der Verbindungen: z.B. das Formiat-, Acetat-, Lactat- und Chlorid-ion (für Textil- und Papiermaterialien); und das Chlorid-ion für die Tintenbereitung.

In den Azoverbindungen der Formel I können die Sulfonsäuregruppen mit den kationischen Gruppen B auch ein inneres Salz bilden.

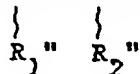
Die erfindungsgemässen Azoverbindungen der Formel I, worin A den Rest der Formeln

$-NR-CO-R_1-$ ,  $-NR-CO-CH(NR-CO-R_1-)_2$ ,  $-NR-CO-R_2-$  und



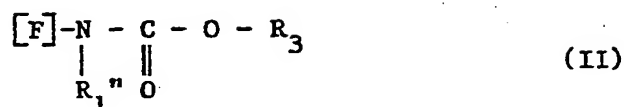
bedeutet, werden z.B. erhalten, indem man auf eine Kupplungskomponente ein diazotiertes Amin kuppelt, wobei der Rest A-Halogen in der Diazokomponente oder in der Kupplungskomponente bereits vorliegt und die Verbindung F-A-Halogen mit einer den Rest B einführenden Verbindung  $(H)_y-B$  ( $y = 0, 1, 2$ ) umsetzt und die erhaltene Verbindung gegebenenfalls quaterniert;

sofern A den Rest der Formel  $-N-CO-N-X-$  bedeutet,



erhält man diese Verbindungen, indem man entweder:

a) eine Verbindung der Formel II

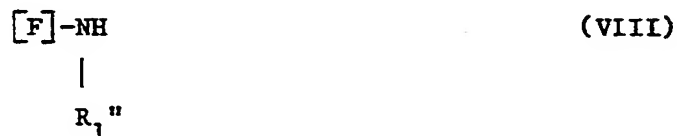


worin  $\text{R}_1''$  und F die angegebene Bedeutung haben und  $\text{R}_3$  unsubstituiertes Phenyl, Halogen substituiertes Phenyl,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl substituiertes Phenyl,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylenphenyl bedeutet, mit einer Verbindung der Formel III



worin R die angegebene Bedeutung hat und  $\text{B}'$  ein den Rest  $(\text{B})_x$  tragendes Brückenglied bedeutet kondensiert, oder

b) eine Verbindung der Formel VIII

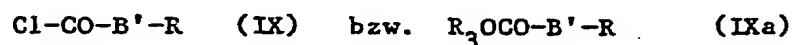


mit einer Verbindung der Formel III in Gegenwart von Phosgen umgesetzt, wobei die Symbole F und  $\text{R}_1''$  die angegebene Bedeutung haben, oder indem man

c) eine Verbindung der Formel VIII

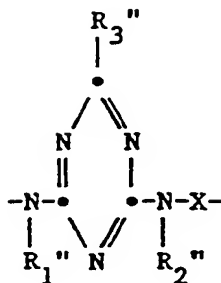


mit einer Verbindung der Formel IX



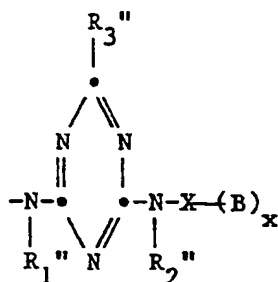
worin F,  $R_1''$ ,  $R_3$ , B' und R die angegebene Bedeutung haben, kondensiert;

sofern A den Rest der Formel



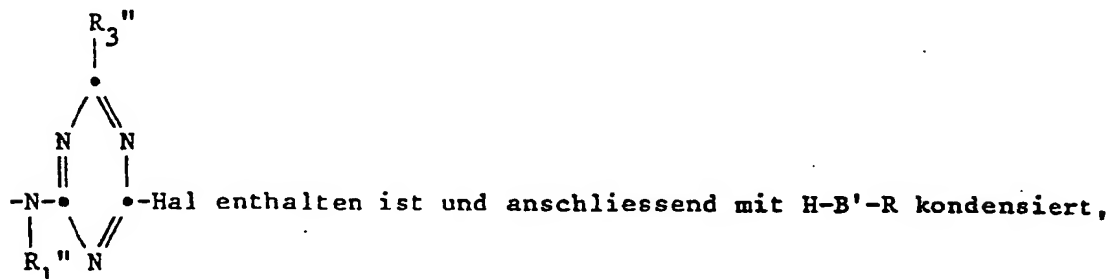
bedeutet, werden diese Verbindungen erhalten, indem man:

a) eine Diazoverbindung diazotiert und auf eine Kupplungskomponente zu einer Azoverbindung F kuppelt, wobei in der Diazokomponente oder Kupplungskomponente der Rest der Formel



vorhanden ist, oder

b) indem man eine Diazoverbindung diazotiert und auf eine Kupplungskomponente zu einer Azoverbindung F kuppelt, wobei in der Diazokomponente oder Kupplungskomponente der Rest der Formel



wobei die Symbole die angegebene Bedeutung haben.

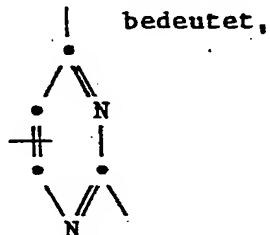
Die Ausgangsstoffe werden wie folgt erhalten:

I) Kupplungskomponenten (KK) die den Rest A-Halogen enthalten und zur Herstellung der Azoverbindung F verwendet werden, werden z.B. hergestellt indem man eine Kupplungskomponente welche den Rest  $-\text{NH}-\text{R}$  bzw.  $-\text{NH}-\text{R}_1$  enthält (worin R und  $\text{R}_1$  die angegebene Bedeutung haben) mit einer Verbindung der Formel



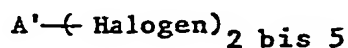
worin  $\text{A}'$  einen Rest der Formeln

$-\text{CO}-\text{R}_1-$ ,  $-\text{CO}-\text{CH}(\text{NR}-\text{CO}-\text{R}_1-)_2$ ,  $-\text{CO}-\text{R}_2-$ , und

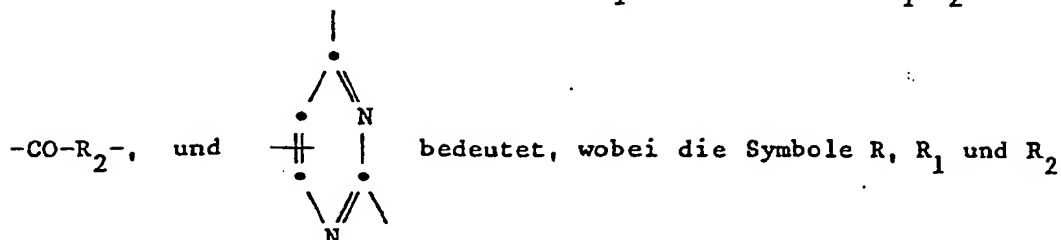


wobei die Symbole R,  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  die angegebene Bedeutung haben, nach bekannter Art und Weise im wässrigen oder organisch-wässrigem Medium in Gegenwart eines Säureakzeptors (Base) zu einer Verbindung  $\text{KK}-\text{A}'-(\text{Halogen})_1 \text{ bis } 4$  kondensiert.

II) Diazokomponenten (DK) die den Rest A-Halogen enthalten und zur Herstellung der Azoverbindung F verwendet werden, werden z.B. dargestellt, indem man eine Diazokomponente welche den Rest  $-\text{NH}-\text{R}$  bzw.  $-\text{NH}-\text{R}_1$  enthält (worin R und  $\text{R}_1$  die angegebene Bedeutung haben) mit einer Verbindung der Formel



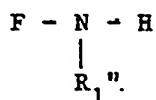
worin A' einen Rest der Formeln  $-\text{CO}-\text{R}_1-$ ,  $-\text{CO}-\text{CH}(\text{NR}-\text{CO}-\text{R}_1-)_2$ ,



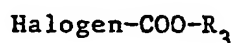
die angegebene Bedeutung haben, nach bekannter Art und Weise im wässrigen oder organisch-wässrigem Medium in Gegenwart eines Säureakzeptors (Base) zu einer Verbindung  $\text{DK-A}-(\text{Halogen})_1$  bis 4 kondensiert.

III) Als die den Rest B einführenden Verbindungen kommen z.B. die Verbindungen B als solche (z.B. Pyridin oder Triäthylendiamin) oder H-B oder H<sub>2</sub>B in Frage. Genannt sind beispielsweise 3-Diäthylamino-propylamin und Dipropylentriamin.

IV) Verbindungen der Formel II werden hergestellt, indem man eine Verbindung der Formel



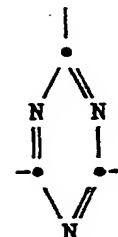
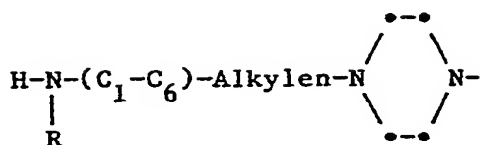
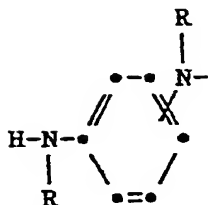
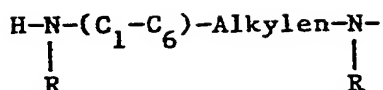
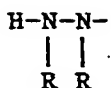
worin F und R<sub>1</sub>'' die angegebene Bedeutung haben mit einer Verbindung der Formel



worin R<sub>3</sub> die genannte Bedeutung hat, im wässrigen oder organisch-wässrigem Medium in Gegenwart eines Säureakzeptors kondensiert.

V) Die Verbindungen der Formel III  $\text{H}-\text{B}'-\text{R}$ , worin R die angegebene Bedeutung hat und B' ein den Rest (B)<sub>x</sub> tragendes Brückenglied darstellt werden durch stufenweises Aufbauen erhalten. Als Brückenglied kommt in Frage:





oder



oder



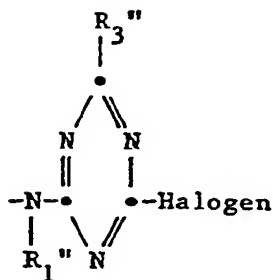
worin R die angegebene Bedeutung hat.

Eine Herstellungsmöglichkeit ist die, dass man B, H-B bzw. (H)<sub>2</sub>-B mit Cyanurchlorid, Tri- oder Tetrachlorpyrimidin zur Umsetzung bringt und anschliessend mit den vorgängig als Brückenglied genannten Diaminen wo die freie Valenz durch ein Wasserstoffatom substituiert ist, kondensiert.

VI) Verbindungen der Formel VIII sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden, ebenso

VII) Verbindungen der Formel IX bzw. IXa.

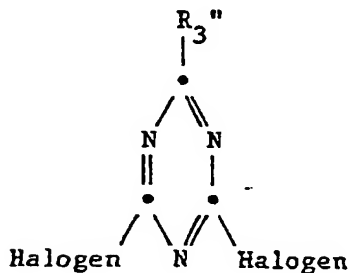
VIII) Kupplungskomponenten (KK) und Diazokomponenten (DK), die den Rest



enthalten und zur Herstellung der Azoverbindung F verwendet werden, werden z.B. erhalten, indem man Verbindungen der Formel



mit einem Triazin der Formel



kondensiert.

Bei all diesen Herstellungsverfahren handelt es sich um an sich bekannte Verfahren. Demzufolge wird die Kupplungsreaktion in an sich üblicher Weise durchgeführt, zweckmässig in wässrigem, schwach saurem bis schwach alkalischem Medium. Ebenso werden die Kondensationsreaktionen und die Phosgenierungsreaktion der Verbindung VIII mit der Verbindung III nach an sich üblichen und bekannten Methoden vorgenommen.

Die erhaltenen Azoverbindungen der Formel I werden auf an sich bekannte Weise aus dem Reaktionsgemisch isoliert.

In den Azoverbindungen der Formel I können die basischen Gruppen B durch Einwirkung geeigneter Alkylierungsmittel auch in kationische Gruppen B nach bekannter Art und Weise übergeführt werden.

Als Alkylierungsmittel kommen beispielsweise Alkylhalogenide, B-Halogenpropionitrile, Halogenhydrine, Alkylenoxide, Alkylester der Schwefelsäure oder Alkylester organischer Sulfonsäuren in Betracht wie Methylchlorid, -bromid oder -jodid, Aethylchlorid, -bromid oder -jodid, Propylbromid oder -jodid, Benzylchlorid oder -bromid, B-Chlorpropionitril, Aethylenchlorhydrin, Aethylen- oder Propylenoxid, Dimethylsulfat, Diäthylsulfat, Benzolsulfonsäuremethylester, p-Toluolsulfonsäuremethyl-, -äthyl-, -propyl- oder -butylester, Allylchlorid oder -bromid, Methallylchlorid oder -bromid, Trimethyloxonium-borfluorid, 1,4-Dichlor-2-propen, 1-Chlor-2-buten, 1,2-Dichlor-2-propen sowie Acrylnitril.

Die Reaktion kann entweder in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise in Aceton, Methyläthylketon oder Dimethylformamid durchgeführt werden, vorzugsweise aber in Wasser.

Als säurebindendes Mittel kann beispielsweise Magnesiumoxid, Magnesiumcarbonat, Soda, Calciumcarbonat, Natriumbicarbonat oder Natronlauge eingesetzt werden. Die Alkylierungen werden gewöhnlich bei Raumtemperatur durchgeführt; die Quaternierungen können entweder ebenfalls bei dieser Temperatur oder bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls unter Druck vorgenommen werden.

Die Azoverbindungen der Formel I werden sowohl als Pulver- bzw. Granulat-Präparationen als auch in Form von konzentrierten Lösungen zum Einsatz gebracht. Pulver-Präparationen werden in üblicher Weise mit Stellmaterialien wie Natriumsulfat, -phosphat, -chlorid-, -acetat in Gegenwart von Entstaubungsmitteln eingestellt, oder die Azoverbindungen werden direkt als Sprühtrocknungspräparationen in

den Handel gebracht. Konzentrierte Farbstofflösungen können wässriger oder wässrig/organischer Art sein, wobei übliche und möglichst gut abbaubare Zusätze bevorzugt werden wie organische Säuren, vorzugsweise Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Zitronensäure, Amide wie Formamid, Dimethylformamid, Harnstoff, Alkohole wie Glykol, Diglykol, Diglykoläther, vorzugsweise Methyl- oder Äthyläther.

Verwendung finden die Azoverbindungen der Formel I vor allem als Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, Papier, Leder und zur Bereitung von Tinten. Als Textilmaterialien kommen natürliche und synthetische kationisch anfärbbare Materialien in Frage. Bevorzugt werden die neuen Azoverbindungen zum Färben und Bedrucken von Papier, Halbkartons und Kartons in der Masse und in der Oberfläche, sowie von Textilmaterialien, die z.B. vorteilhaft aus Homo- oder Mischpolymerisaten des Acrylnitrils bestehen oder synthetische Polyamide oder Polyester, welche durch saure Gruppen modifiziert sind eingesetzt. Man färbt diese Textilmaterialien vorzugsweise in wässrigem, neutralem oder saurem Medium nach dem Ausziehverfahren, gegebenenfalls unter Druck oder nach dem Kontinuumverfahren. Das Textilmaterial kann dabei in verschiedenartigster Form vorliegen, beispielsweise als Faser, Faden, Gewebe, Gewirke, Stückware und Fertigware wie Hemden oder Pullover.

Mit den erfindungsgemässen Farbstoffen lassen sich egale Färbungen bzw. Drucke herstellen, die sich durch sehr gute Allgemeinechtheiten vor allem einem sehr hohen Ausziehgrad und gute Wasserechtheiten auszeichnen.

Des weiteren können die neuen Azoverbindungen der Formel I auch zum Färben und Bedrucken von natürlichen und regenerierten Cellulosematerialien, vor allem von Baumwolle und Viscose verwendet werden, wobei man ebenfalls farbstarke Ausfärbungen erhält.

Die neuen Azoverbindungen der Formel I haben auf diesen Textilmaterialien ein gutes Ziehvermögen, einen guten Ausziehgrad und die erhaltenen Färbungen weisen sehr gute Echtheiten, vor allem Nassechtheiten auf.

Desweiteren dienen die neuen Azoverbindungen zum Färben von Polyacrylnitrilmaterialien in der Spinnmasse, und zum Färben von Polyacrylnitril-Nasskabel. Sie können auch für Stempelfarben und im Jet-Printing eingesetzt werden.

Eine bevorzugte Verwendung der neuen Azoverbindungen der Formel I liegt in der Anwendung zum Färben von Papier aller Arten, vor allem von gebleichtem, ungeleimtem und geleimten ligninfreiem Papier, wobei von gebleichtem oder ungebleichtem Zellstoff ausgegangen werden kann und Laub- oder Nadelholz-Zellstoff, wie Birken- und/oder Kiefern-sulfid- und/oder Sulfat-Zellstoff verwendet werden kann. Ganz besonders geeignet sind diese Verbindungen zum Färben von ungeleimtem Papier (z.B. Servietten, Tischdecken, hygienischen Papieren) als Folge ihrer sehr hohen Affinität zu diesem Substrat.

Die neuen Azoverbindungen der Formel I ziehen auf diese Substrate sehr gut auf, wobei die Abwasser farblos bleiben, was ein grosser Vorteil insbesondere im Hinblick auf die heutigen Abwasser-Gesetze ist.

Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch gute Allgemeinechtheiten aus, wie einer guten Lichtechtheit bei gleichzeitig hoher Klarheit und Farbstärke und Nassechtheit, d.h. sie zeigen keine Neigung zum Ausbluten, wenn gefärbtes Papier in nassem Zustand mit feuchtem weissem Papier in Berührung gebracht wird. Darüber hinaus weisen sie eine gute Alaun-, Säure- und Alkali-Echtheit auf. Die Nassechtheit bezieht sich nicht nur auf Wasser, sondern auch auf Milch, Fruchtsäfte und gesüsste Mineralwasser, wegen ihrer guten Alkoholechtheit sind sie auch gegen alkoholische Getränke beständig. Diese Eigenschaft ist z.B. besonders für Servietten und Tischdecken erwünscht, bei denen vorhersehbar ist, dass das gefärbte Papier in

nassem Zustand (z.B. getränkt mit Wasser, Alkohol, Tensid-Lösung etc...) in Berührung mit anderen Flächen wie Textilien, Papier und dergleichen kommt, die gegen Verschmutzung geschützt werden müssen.

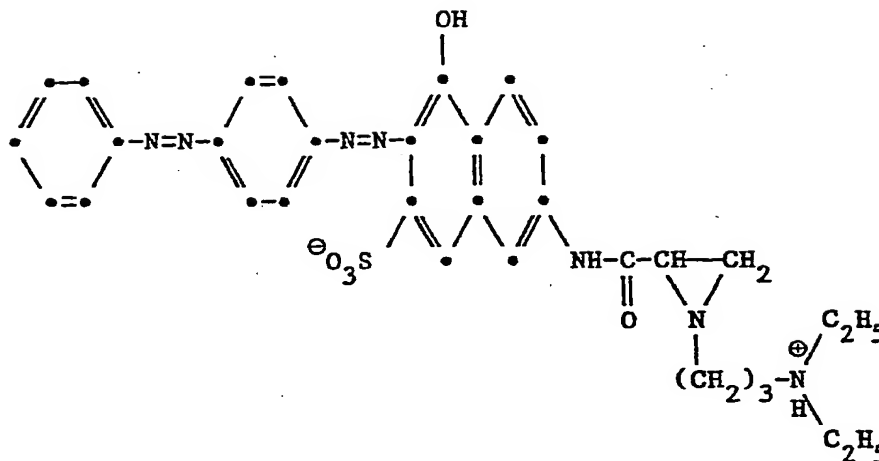
Die hohe Affinität für Papier und die grosse Ausziehgeschwindigkeit der neuen Farbstoffe ist für das Kontinue-Färben von Papier von grossem Vorteil.

Schlussendlich können die neuen Azoverbindungen der Formel I noch zum Färben von Leder (durch z.B. Sprühen, Bürsten und Tauchen) und zur Bereitung von Tinten verwendet werden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie darauf zu limitieren. Teile (T) sind - sofern nichts anderes angegeben - Gewichtsteile und die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Beispiel 1: 9.9 T 4-Aminoazobenzol werden in 125 T Wasser und 13 T konzentrierter Salzsäure suspendiert und auf 0-5° abgekühlt. Hierauf werden 12.5 T einer wässrigen 4 N-Natriumnitritlösung zugetropft.

In einem zweiten Reaktionsgefäss wird eine Lösung von 23 T Dibrompropionyl-J-säure (erhalten durch Acylierung von J-Säure mit Dibrompropionylchlorid) in 150 ml Wasser vorgelegt und obige Diazolösung bei pH 6-7 zugetropft. Man lässt über Nacht ausrühren und versetzt dann mit 7 T 3-Diäthylaminopropylamin; der Farbstoff wird durch Aussalzen der Lösung mit Natriumchlorid als Pulver isoliert und entspricht der Formel:



Der Farbstoff ist in Wasser gut löslich und färbt Papier in roten Tönen; die Färbungen zeigen gute Licht- und Nassechtheiten.

Gemäss dieser Arbeitsweise lassen sich weitere Diazoverbindungen analoger Strukturen herstellen, für welche in der folgenden Tabelle 1 die Kupplungskomponente und die Nuance der Färbung auf Papier angegeben sind.

Tabelle 1

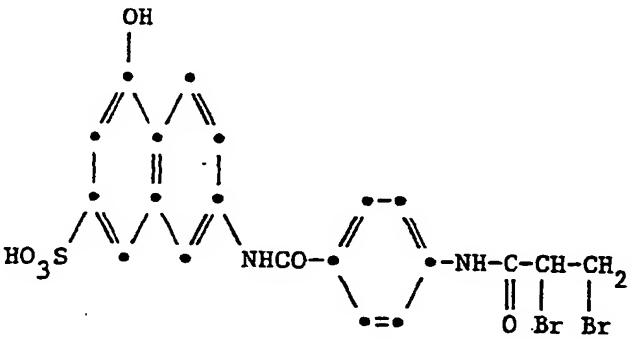
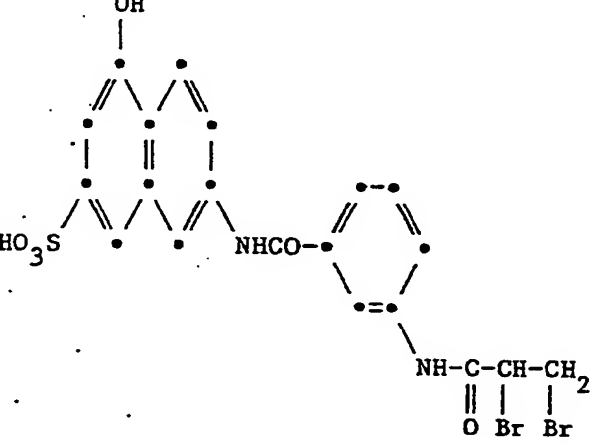
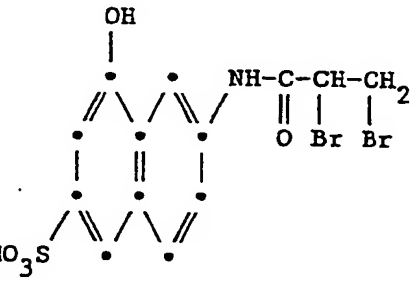
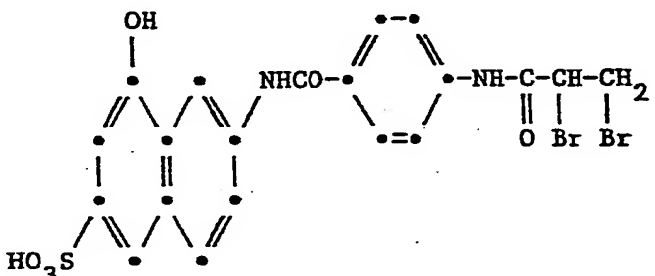
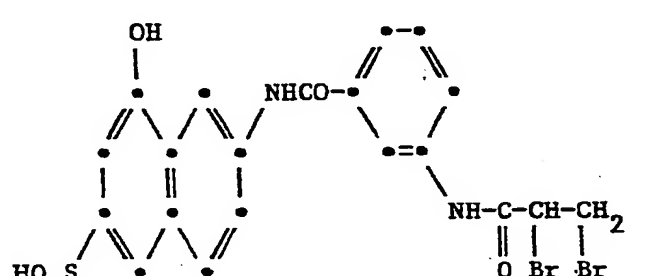
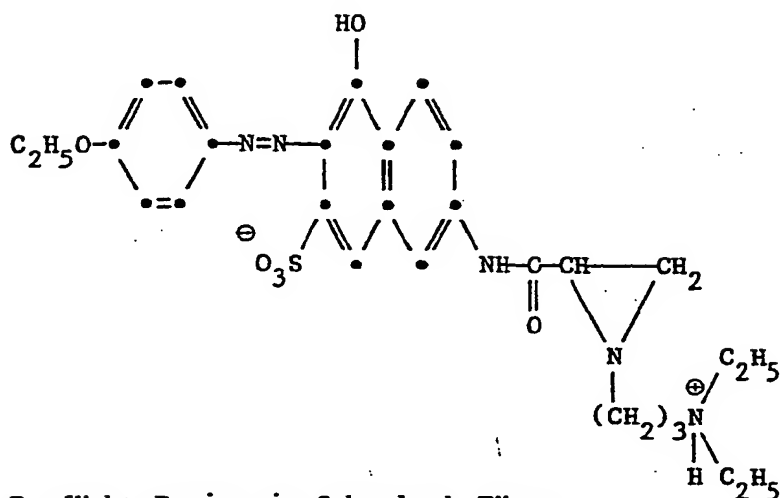
Bsp.	Kupplungskomponente	Nuance
2		rot
3		rot
4		blau- stichig rot



Tabelle 1 (Fortsetzung)

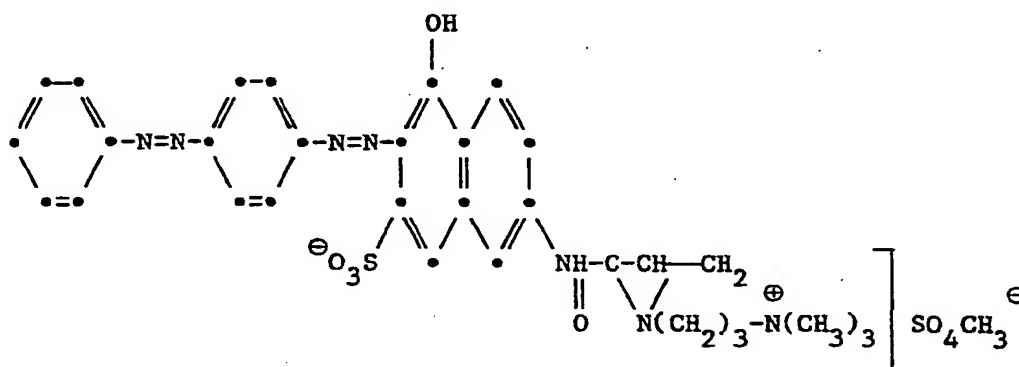
Bsp.	Kupplungskomponente	Nuance
5		blau- stichig rot
6		blau- stichig rot

Beispiel 7: Ersetzt man im Beispiel 1 die 9,9 T 4-Aminoazobenzol durch entsprechende Teile p-Phenetidin so erhält man den Farbstoff der Formel:



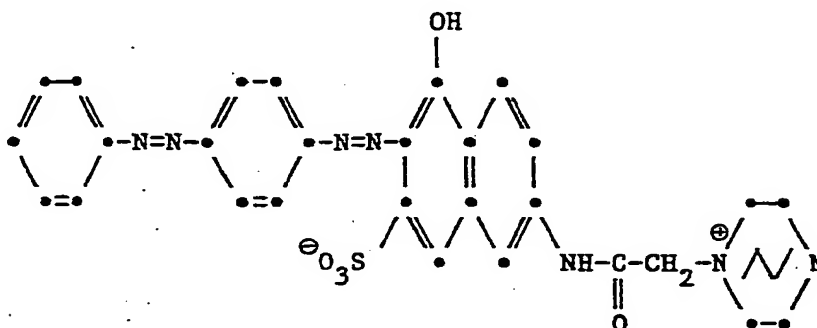
Er färbt Papier in Scharlach Tönen.

Beispiel 8: Ersetzt man im Beispiel 1 die 7 T 3-Diäthylaminopropylamin durch 7 T 3-Dimethylaminopropylamin und quaterniert anschließend mit Dimethylsulfat, so erhält man den Farbstoff der Formel:

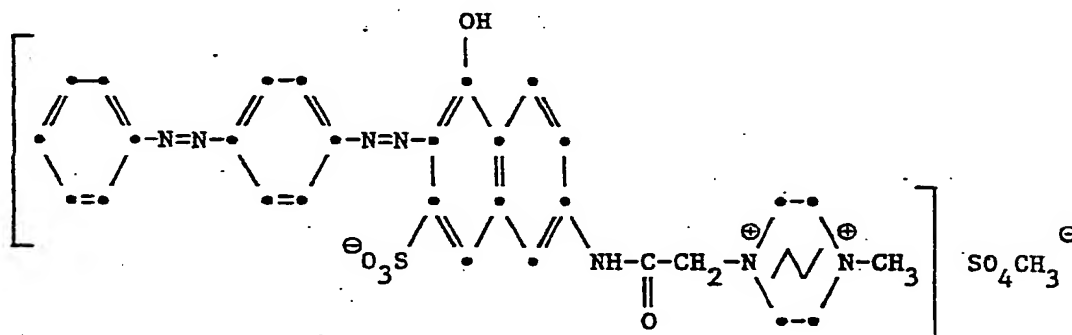


Beispiel 9: 24 T J-Säure werden in 220 T Wasser mit 11 T konzentrierter Natronlauge bei pH 7.5 gelöst. Diese Lösung wird mit 11 T Natriumbicarbonat und 14 T Chloracetylchlorid versetzt. Eine Diazolösung hergestellt gemäss Beispiel 1 wird bei pH 6-6.5 zuge-

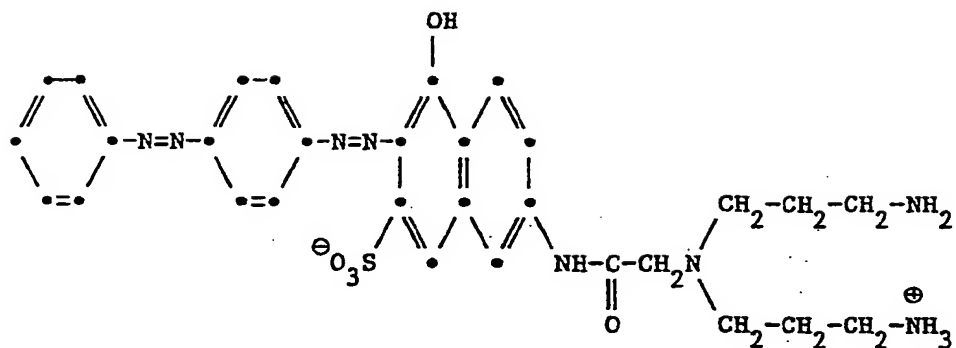
tropft; man lässt über Nacht ausrühren, versetzt mit 12 T Triäthylendiamin und kocht 4 Stunden bei 95°; anschliessend wird bei Raumtemperatur abgekühlt und der Farbstoff wird mit Natriumchlorid ausgesalzen. Er entspricht der Formel:



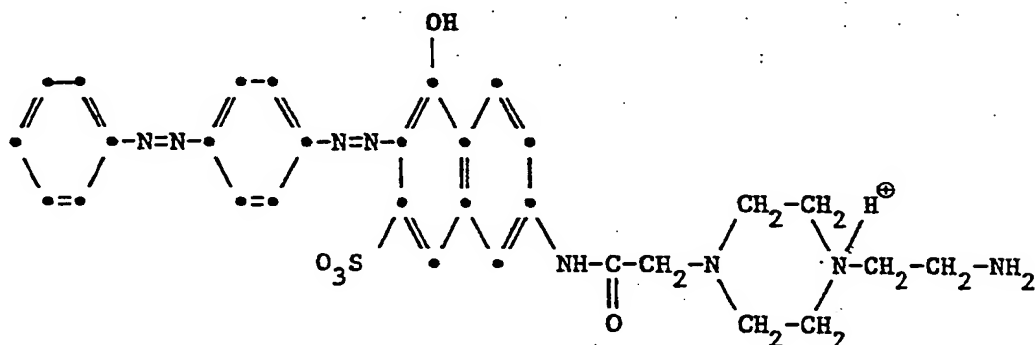
Beispiel 10: 6 T des Farbstoffes erhalten gemäss Beispiel 9 werden in 100 T Wasser mit 2 T Dimethylsulfat bei 30° versetzt. Man erhält den Farbstoff der Formel:



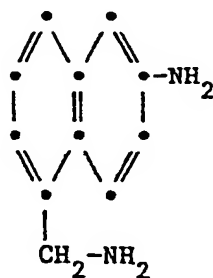
Beispiel 11: Ersetzt man im Beispiel 9 die 12 T Triäthylendiamin durch entsprechende Teile Dipropylentriamin so erhält man den Farbstoff der Formel:



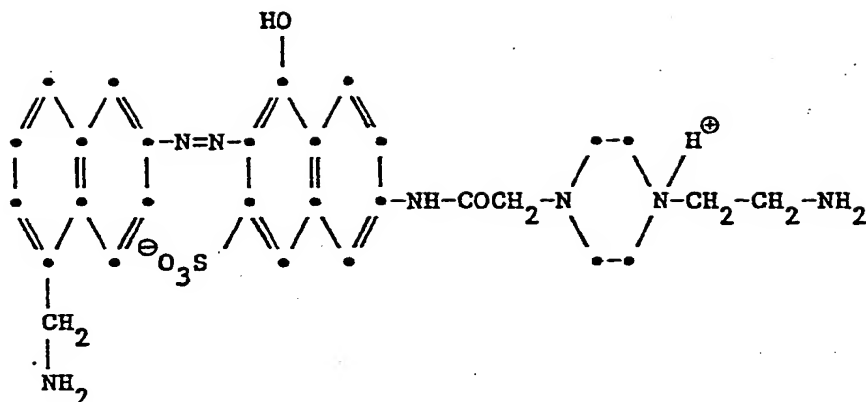
Beispiel 12: Ersetzt man im Beispiel 9 die 12 T Triäthylendiamin durch entsprechende Teile Aminoäthylpiperazin, so erhält man den Farbstoff der Formel:



Analogerweise erhält man durch Einsatz der Diazokomponente der Formel

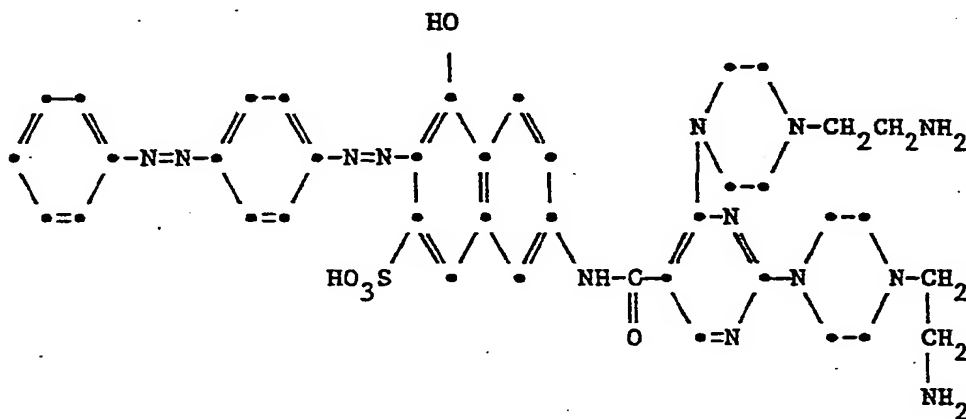


den Farbstoff der Formel:

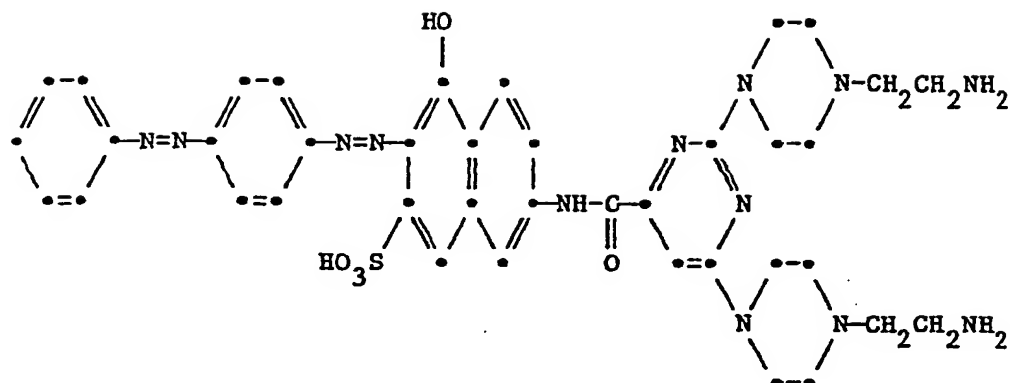


der Papier in brillanten orangen Tönen färbt.

Beispiel 13: Ersetzt man im Beispiel 9 die 14 T Chloracetylchlorid und die 12 T Triäthylendiamin durch entsprechende Teile 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid und Aminoäthylpiperazin so erhält man den Farbstoff der Formel:



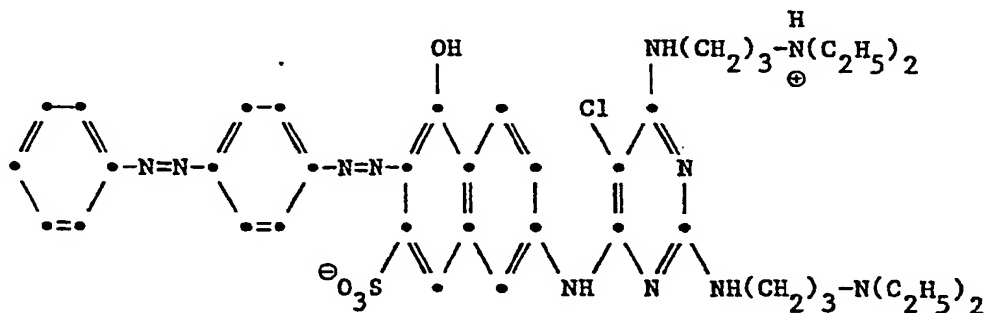
Analogerweise erhält man durch Einsatz des 2,6-Dichlorpyrimidin-4-carbonsäurechlorids den Farbstoff der Formel:



Beide Farbstoffe färben Papier in brillanten roten Tönen.

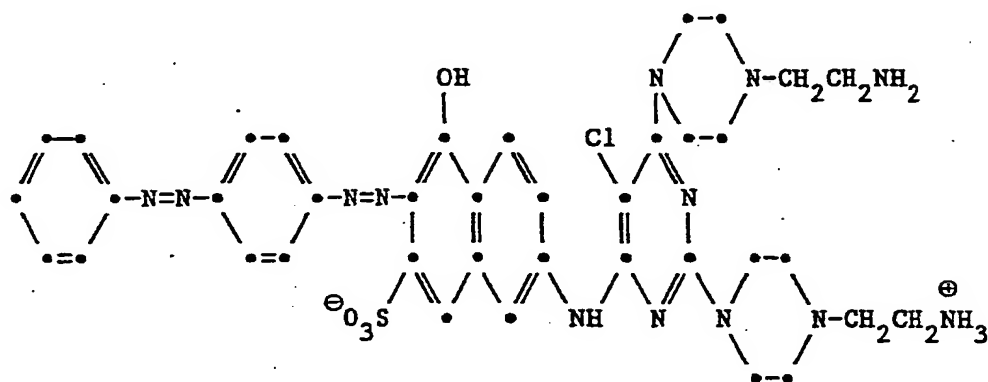
Beispiel 14: 29,6 T 4-Aminoazobenzol werden gemäss Beispiel 1 diazotiert.

In einem zweiten Reaktionsgefäss wird eine Lösung von 62 T des Acylierungsproduktes von J-Säure mit Trifluorchlorpyrimidin in 500 ml Wasser vorgelegt und obige Diazolösung bei pH 6-7 zugetropft. Man lässt über Nacht ausrühren und versetzt mit 43 T 3-Diäthylamino-propylamin. Das Reaktionsgemisch wird auf 95° geheizt, bis die Dünnschichtchromatographie ein einheitliches Kondensationsprodukt zeigt. Man versetzt dann langsam mit 30%iger wässriger Natronlauge, so dass der pH auf 9 steigt. Der ausgefallene Farbstoff der Formel



wird abgesaugt und getrocknet. Er ist in schwach saurem bis saurem wässrigem Medium gut löslich und färbt Papier in bläustichig roten Tönen; das Abwasser ist farblos.

Ersetzt man im obigen Beispiel das 3-Diäthylaminopropylamin durch entsprechende Teile N-(2-Aminoäthyl)piperazin, so erhält man den Farbstoff der Formel

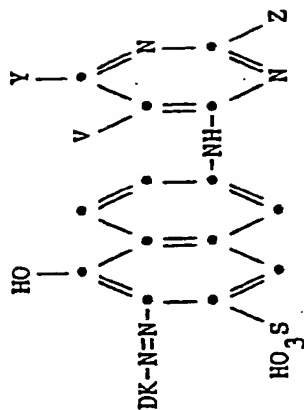


Er besitzt ebenfalls sehr gute färberische Eigenschaften auf Papier.

Als Variante dieses Herstellungsverfahrens kann man das Trifluorchlorpyrimidin durch äquivalente Teile Tetrachlorpyrimidin ersetzen; man erhält die selben Farbstoffe.

Gemäss dieser Arbeitsweise lassen sich weitere Diazoverbindungen analoger Strukturen herstellen, die in der folgenden Tabelle 2 zusammen mit deren Nuancen auf Papier angegeben sind.

Tabelle 2



Bsp.	DK	V	Y	Z	Nuance auf Papier
15	 <chem>C2H5O</chem>	Cl	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	gelbstichig rot
16	 <chem>C2H5O</chem>	Cl	 <chem>N-CH2-CH2-NH2</chem>	 <chem>N-CH2-CH2-NH2</chem>	gelbstichig rot
17	 <chem>OC2H5</chem>	Cl	 <chem>N-CH2-CH2-NH2</chem>	 <chem>N-CH2-CH2-NH2</chem>	gelbstichig rot



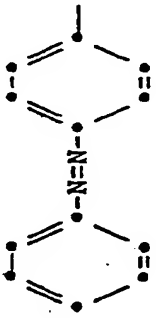
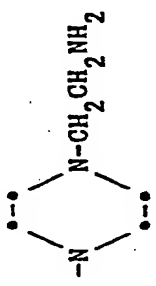
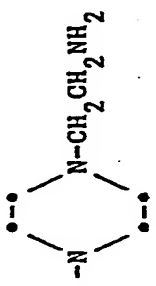
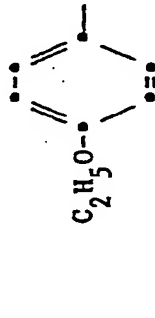
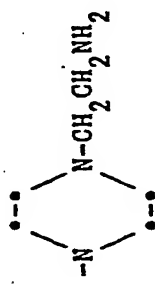
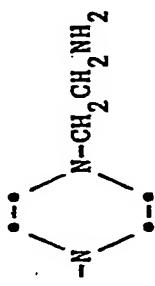
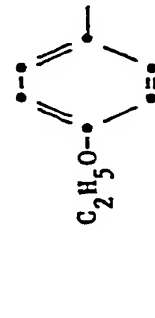
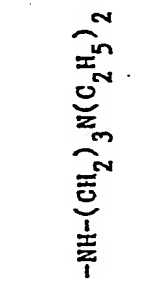
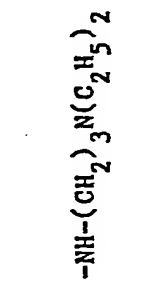
Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp.	DK	V	Y	Z	Nuance auf Papier
18		Cl			gelbstichig rot
19		Cl			gelbstichig rot
20		Cl			gelbstichig rot

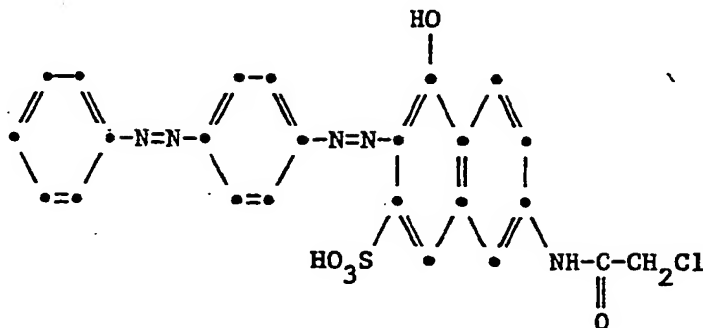
Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp.	DK	V	Y	Z	Nuance auf Papier
21		Cl			gelbstichig rot
22		Cl			bläulich rot
23		Cl			gelbstichig rot

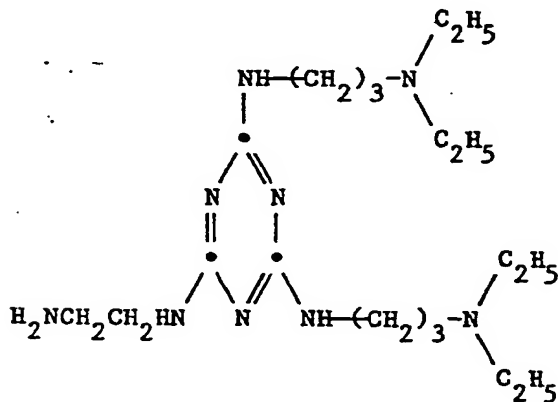
Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp.	DK	V	Y	Z	Nuance auf Papier
24		H			gelbstichig rot
25		H			gelbstichig rot
26		H			gelbstichig rot

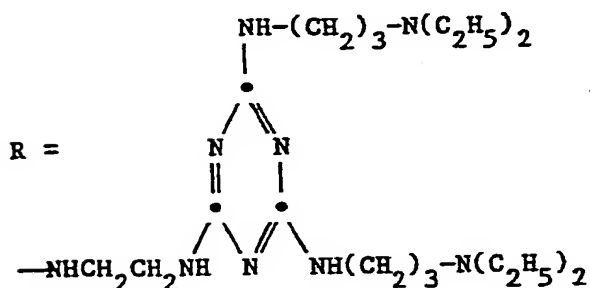
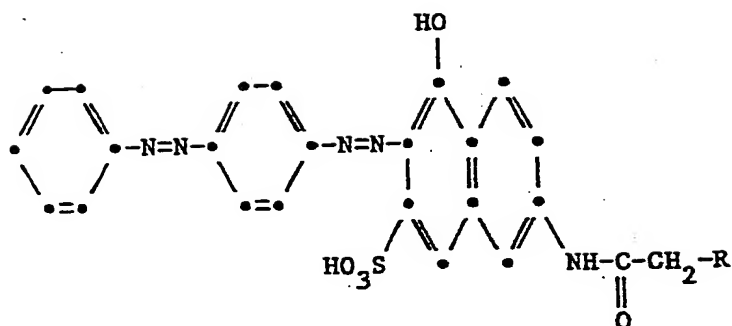
Beispiel 27: 58 Teile der Verbindung der Formel:



erhalten durch Acylierung von I-Säure mit Chloräthylchlorid gemäss Beispiel 9 und Kupplung mit diazotiertem p-Aminoazobenzol werden in 500 Teilen Wasser angeschlämmt und bei Raumtemperatur mit 43 Teilen des Polyamins der Formel



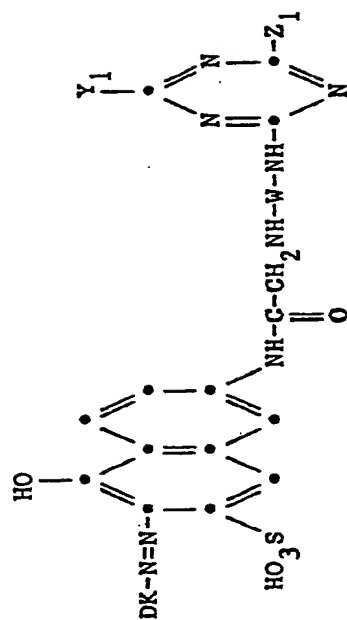
versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei 45° gerührt bis die Dünnschichtchromatographie kein Ausgangsmaterial mehr zeigt. Der ausgefallene Farbstoff der Formel:



ist in saurem wässrigen Medium gut löslich und färbt Papier in roten Tönen; die Färbungen zeigen gute Licht- und Nassechtheiten, das Abwasser ist farblos.

Verfährt man analog der angegebenen Arbeitsweise, so werden die aus den folgenden Tabellen 3 und 4 ersichtlichen weiteren Farbstoffe erhalten.

Tabelle 3



Bsp.	DK	W	$\text{Y}_1$	$\text{Z}_1$	Nuance auf Papier
28		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$			rot
29		$-(\text{CH}_2)_6-$			rot

Tabelle 3: (Fortsetzung)

Bsp.	DK	W	Y <sub>1</sub>	Z <sub>1</sub>	Nuance auf Papier
30			$\text{-NH(CH}_2)_3\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{-NH(CH}_2)_3\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$	rot
31			$\text{-N-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$		rot
32		direkte Bindung	$\text{-N-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$		rot
33		direkte Bindung	$\text{-N-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$		gelbstichig rot

Tabelle 3 (Fortsetzung)

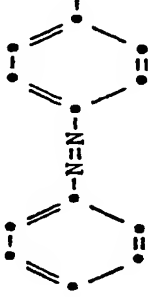
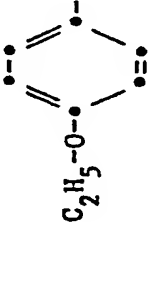
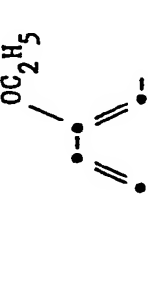
Bsp.	DK	W	$\gamma_1$	$z_1$	Nuance auf Papier
34		direkte Bindung	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	rot
35		direkte Bindung	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	gelbstichig rot
36		direkte Bindung	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	gelbstichig rot



Tabelle 3 (Fortsetzung)

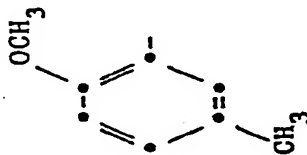
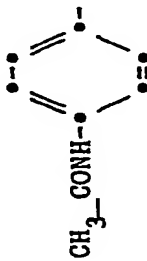
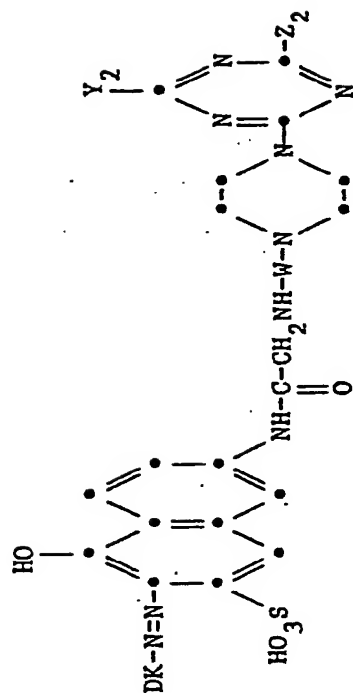
Bsp.	DK	W	$Y_1$	$Z_1$	Nuance auf Papier
37		direkte Bindung	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	gelblich rot
38		direkte Bindung	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	gelblich rot

Tabelle 4



Bsp.	DK	W	Y <sub>2</sub>	Z <sub>2</sub>	Nuance auf Papier
39		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	rot
40		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		rot

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Bsp.	DK	W	Y <sub>2</sub>	Z <sub>2</sub>	Nuance auf Papier
41		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -			rot
42		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -			rot
43		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -			gelbstichig rot

Tabelle 4 (Fortsetzung)

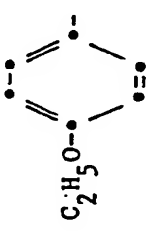
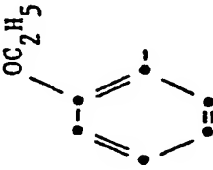
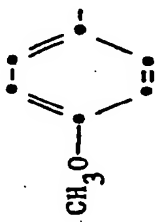
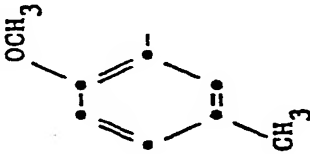
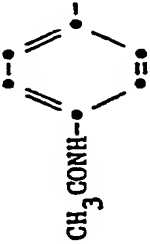
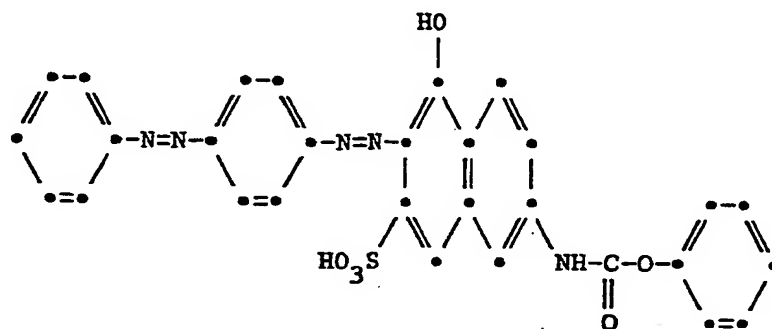
Bsp.	DK	W	Y <sub>2</sub>	Z <sub>2</sub>	Nuance auf Papier
44		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	gelbstichig rot
45		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	gelbstichig rot
46		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	gelbstichig rot

Tabelle 4 (Fortsetzung)

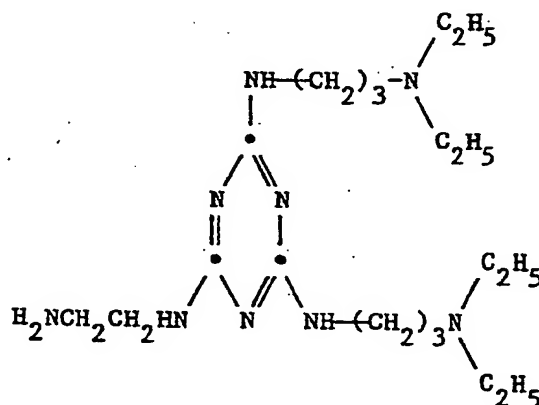
Bsp.	DK	W	Y <sub>2</sub>	Z <sub>2</sub>	Nuance auf Papier
47		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	gelbstichig rot
48		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	gelbstichig rot

Beispiel 49: Ersetzt man in den Beispielen 27 bis 48 das Chloracetylchlorid durch Dibrompropionylchlorid, so erhält man ähnliche Farbstoffe, wobei der Dibrompropionylrest in einem Aziridinsystem gemäss Beispiel 1 umgewandelt wird.

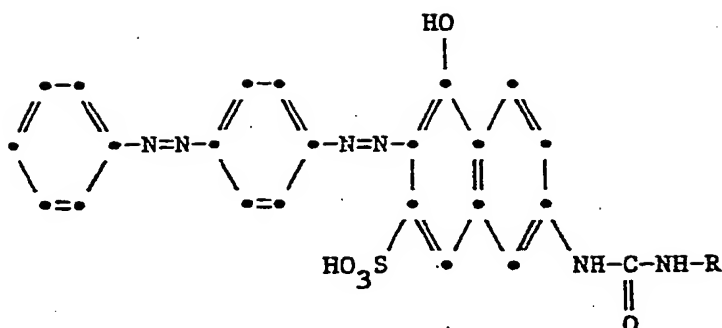
Beispiel 50: 59 Teile des Phenylcarbamates der Formel:



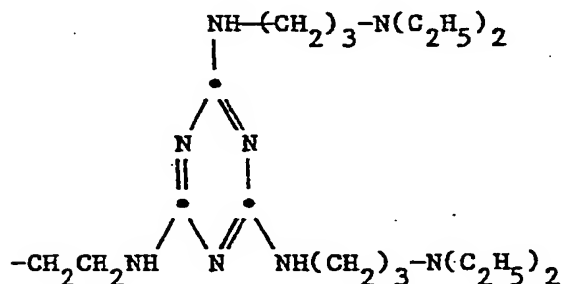
erhalten durch Acylierung von I-Säure mit Chlorameisensäurephenylester und Kupplung mit diazotiertem p-Aminoazobenzol werden in 500 Teilen Wasser angeschlämmt und bei Raumtemperatur mit 43 Teilen des Polyamins der Formel



versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei 45° gerührt bis die Dünnschichtchromatographie kein Ausgangsmaterial mehr zeigt. Der ausgefallene Farbstoff der Formel



R =

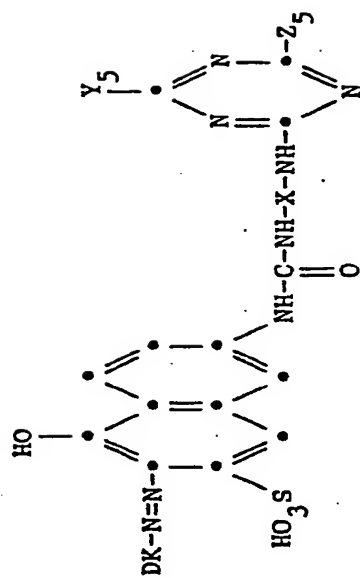


ist in saurem wässrigen Medium gut löslich und färbt Papier in brillanten roten Tönen; die Färbungen zeigen gute Licht- und Nassechtheiten, das Abwasser ist farblos.

Ersetzt man im obigen Beispiel die 59 Teile Phenylcarbamate durch entsprechende Teile des Ethyl-, Isobutyl- oder Benzylcarbamates und verfährt unter den gleichen Reaktionsbedingungen, so erhält man den gleichen Farbstoff mit gleich guten Eigenschaften.

Verfährt man analog der angegebenen Arbeitsweise, so werden die aus den folgenden Tabellen 5, und 6 ersichtlichen weiteren Farbstoffe erhalten.

Tabelle 5



Bsp.	DK	X	Y <sub>5</sub>	Z <sub>5</sub>	Nuance auf Papier
51		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -			rot
52		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -			rot



Tabelle 5 (Fortsetzung)

Bsp.	DK	X	Y <sub>5</sub>	Z <sub>5</sub>	Nuance auf Papier
53			$\text{-NH(CH}_2)_3\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{-NH(CH}_2)_3\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$	rot
54			$\text{-NH(CH}_2)_3\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$		rot
55		direkte Bindung	$\text{-NH(CH}_2)_3\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{-NH(CH}_2)_3\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$	rot
56		direkte Bindung	$\text{-NH(CH}_2)_3\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$		gelbstichig rot

Tabelle 5 (Fortsetzung)

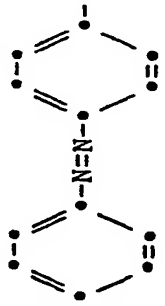
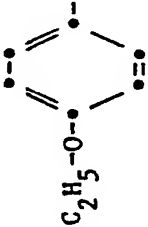
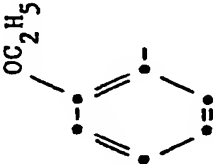
Bsp.	DK	X	$Y_5$	$Z_5$	Nuance auf Papier
57		direkte Bindung	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	rot
58		direkte Bindung	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	gelbstichig rot
59		direkte Bindung	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	gelbstichig rot

Tabelle 5 (Fortsetzung)

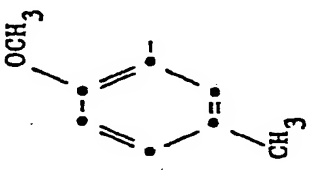
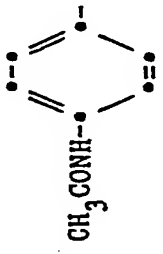
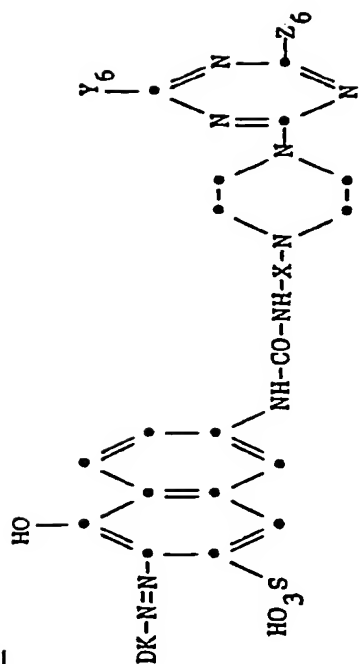
Bsp.	DK	X	Y <sub>5</sub>	Z <sub>5</sub>	Nuance auf Papier
60		direkte Bindung	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	gelbstichig rot
61		direkte Bindung	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	gelbstichig rot

Tabelle 6

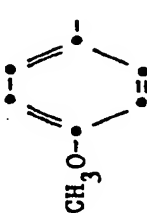
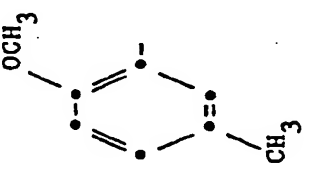
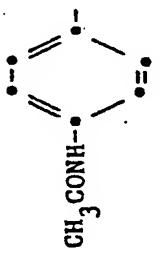


Bsp.	DK	X	Y <sub>6</sub>	Z <sub>6</sub>	Nuance auf Papier
62		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	rot
63		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		rot
64		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		rot

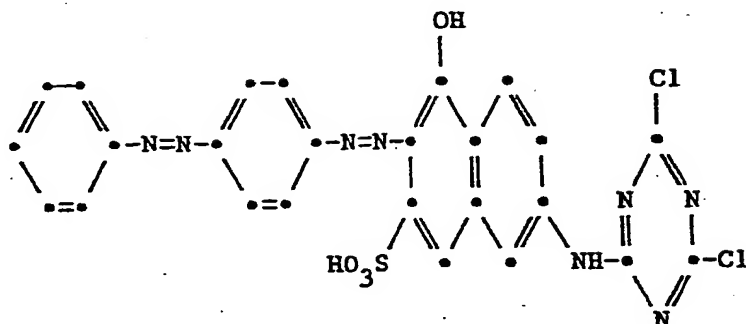
Tabelle 6 (Fortsetzung)

Bsp.	DK	X	Y <sub>6</sub>	Z <sub>6</sub>	Nuance auf Papier
65		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -			rot
66		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -			gelbstichig rot
67		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -			gelbstichig rot
68		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -			gelbstichig rot

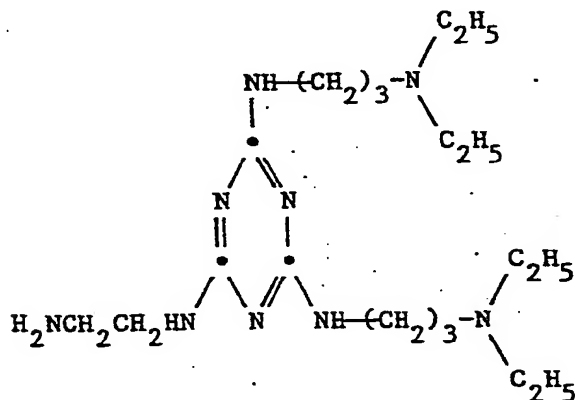
Tabelle 6 (Fortsetzung)

Bsp.	DK	X	Y <sub>6</sub>	Z <sub>6</sub>	Nuance auf Papier
69		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	gelbstichig rot
70		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	gelbstichig rot
71		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	gelbstichig rot

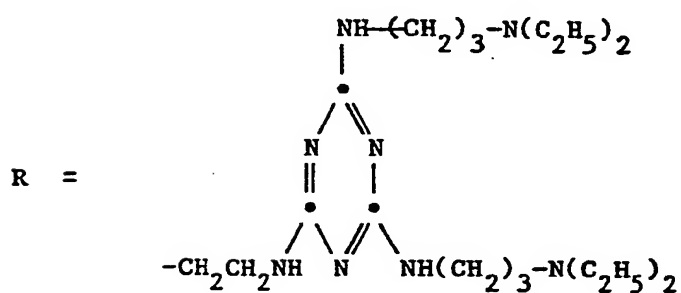
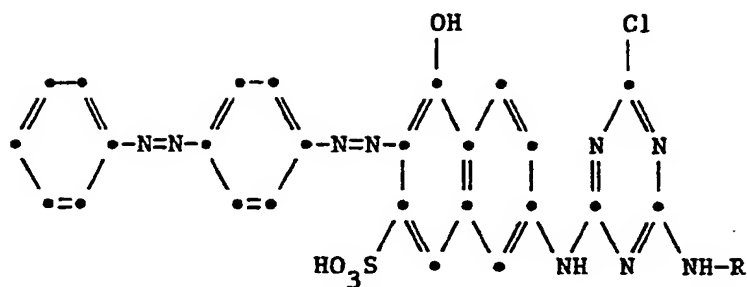
Beispiel 72: 60 Teile der Verbindung der Formel :



erhalten durch Kondensation von I-Säure mit Cyanurchlorid und Kupplung mit diazotiertem p-Aminoazobenzol werden in 500 Teilen Wasser angeschlämmt und bei Raumtemperatur mit 43 Teilen des Polyamins der Formel



versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei 45° gerührt bis die Dünnschichtchromatographie kein Ausgangsmaterial mehr zeigt. Der ausgefallene Farbstoff der Formel:

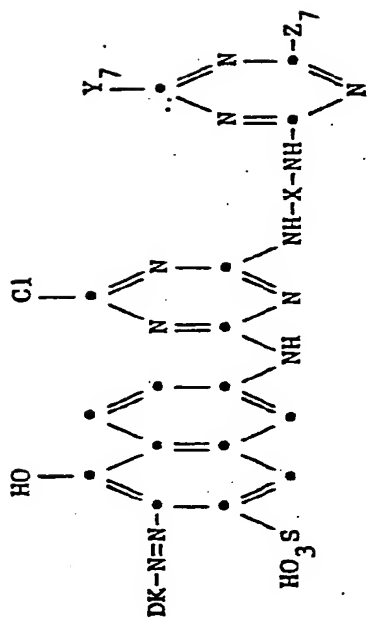


ist in saurem wässrigen Medium gut löslich und färbt Papier in brillanten roten Tönen; Die Färbungen zeigen gute Licht- und Nassechtheiten, das Abwasser ist farblos.

Verfährt man analog der angegebenen Arbeitsweise, so werden die aus den folgenden Tabellen 7 und 8 ersichtlichen Farbstoffe erhalten.



Tabelle 7



Bsp.	DK	X	Y <sub>7</sub>	Z <sub>7</sub>	Nuance auf Papier
73		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -			rot
74		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -			rot

Tabelle 7 (Fortsetzung)

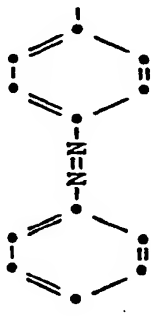
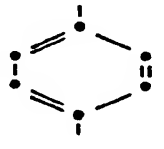
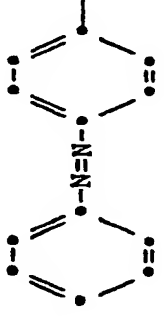
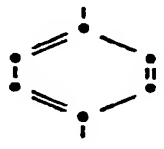
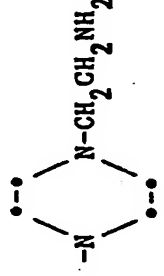
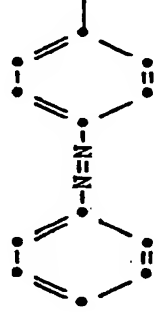
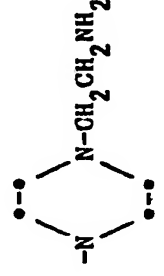
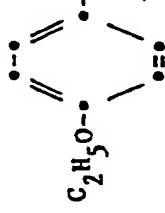
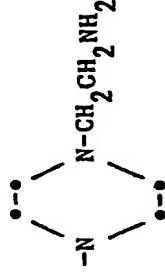
Bsp.	DK	X	Y <sub>7</sub>	Z <sub>7</sub>	Nuance auf Papier
75			$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	rot
76			$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		rot
77		direkte Bindung	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		rot
78		direkte Bindung	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		gelbstichig rot

Tabelle 7 (Fortsetzung)

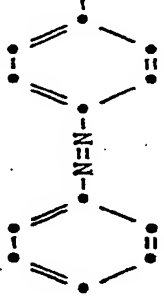

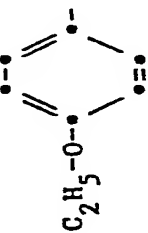
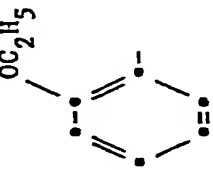
Bsp.	DK	X	Y <sub>7</sub>	Z <sub>7</sub>	Nuance auf Papier
79		direkte Bindung		$\text{-NH(CH}_2)_3\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$	rot
80		direkte Bindung	$\text{-NH(CH}_2)_3\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{-NH(CH}_2)_3\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$	gelbstichig rot
81		direkte Bindung	$\text{-NH(CH}_2)_3\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{-NH(CH}_2)_3\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$	gelbstichig rot

Tabelle 7 (Fortsetzung)

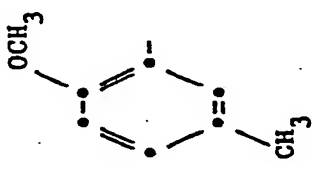
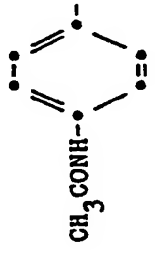
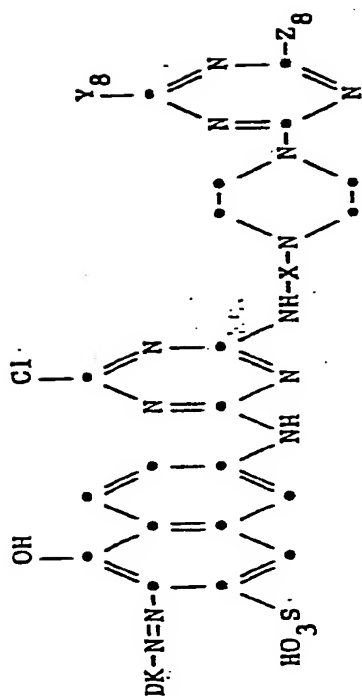
Bsp.	DK	X	$\gamma_7$	$z_7$	Nuance auf Papier
82		direkte Bindung	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	gelbstichig rot
83		direkte Bindung	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	gelbstichig rot

Tabelle 8



Bsp.	DK	X	Y <sub>8</sub>	Z <sub>8</sub>	Nuance auf papier
84		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	rot
85		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		rot

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Bsp.	DK	X	$Y_8$	$Z_8$	Nuance auf Papier
86		$-CH_2CH_2-$			rot
87		$-CH_2CH_2-$			rot
88		$-CH_2CH_2-$			gelbstichig rot

Tabelle 8 (Fortsetzung)

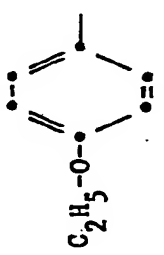
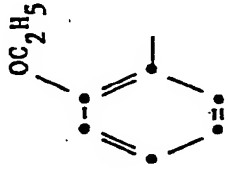
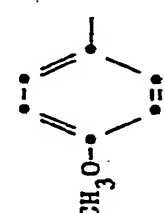
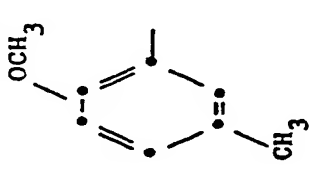
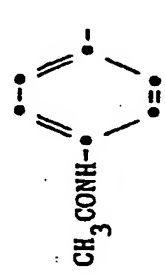
Bsp.	DK	X	$\gamma_8$	$z_8$	Nuance auf Papier
89		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	gelbstichig rot
90		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	gelbstichig rot
91		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	gelbstichig rot

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Bsp.	DK	X	$\gamma_8$	$z_8$	Nuance auf Papier
92		$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	gelbstichig rot
93		$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	gelbstichig rot



Beispiel 94: Es wird eine Papierbahn aus gebleichtem Buche-Sulfit (22° SR) auf einer kontinuierlich arbeitenden Labor-Papiermaschine hergestellt. Zehn Sekunden vor dem Stoffauflauf wird eine wässrige Lösung des Farbstoffes gemäss Beispiel 1 unter starker Turbulenz dem Dünnstoff kontinuierlich zudosiert (0,5 %ige Färbung, Flottenverhältnis 1:400, Wasserhärte 10° dH, pH 6, Temperatur 20°).

Es entsteht auf der Papierbahn eine farbstarke Rotnuance von mittlerer Intensität. Das Abwasser ist völlig farblos.

Beispiel 95: Man vermischt 50 Teile chemisch gebleichte Buche-Sulfit mit 50 Teilen gebleichtem RKN 15 (Mahlgrad 22° SR) und 2 Teile des Farbstoffes gemäss Beispiel 1 in Wasser (pH 6, Wasserhärte 10° dH, Temperatur 20°, Flottenverhältnis 1:40). Nach 15-minütigem Rühren werden Papierblätter auf einem Frank-Blattbildner hergestellt.

Das Papier ist in einer sehr intensiven Rotnuance gefärbt. Das Abwasser ist völlig farblos. Der Ausziehgrad erreicht praktisch 100 %. Die Nassechtheiten und Lichtechtheiten sind ausgezeichnet.

Beispiel 96: 10 Teile Baumwollgewebe (gebleichte mercerisierte Baumwolle) werden in einem Labor-Baumfärbeapparat in 200 Teile einer Flotte (Wasserhärte 10° dH, pH 4, 3 Umwälzungen der Färbeflotte pro Minute) die 0,05 Teile des Farbstoffes gemäss Beispiel 1 enthält gefärbt. Die Temperatur wird in 60 Minuten von 20° auf 100° aufgeheizt, dann während 15 Minuten konstant gehalten.

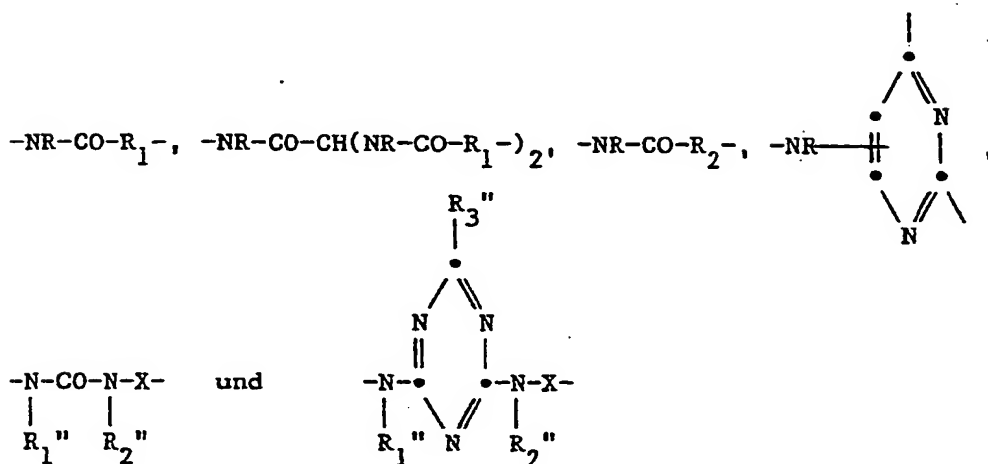
Die Färbeflotte ist völlig ausgezogen. Es entsteht auf dem Baumwollgewebe eine farbstarke rote Färbung, welche sich durch eine gute Lichtechtheit und eine sehr gute Nassechtheit auszeichnet.

Färbt man bei gleicher Arbeitsweise ein Textilgewebe aus Regenerat-Cellulose (Viskose), so erhält man auch auf diesem Material eine farbstarke rote Färbung, die eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheit besitzt.

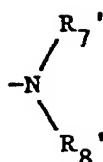
## 1. Azoverbindungen der Formel I



F den Rest einer sulfonsäuregruppenhaltigen Azoverbindung,  
A einen Rest der Formel



R<sub>1</sub>" und R<sub>2</sub>" unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl  
wobei im Falle von R<sub>2</sub>" die C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, durch eine



Gruppe substituiert sein kann, worin  $\text{R}_7'$  Wasserstoff, Alkyl-  
( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )

gegebenenfalls durch Hydroxyl, Phenyl oder Carbamoyl substituiert, Cyclohexyl gegebenenfalls durch 1 bis 3 Methylgruppen substituiert oder einen Phenylrest darstellt, und

$\text{R}_8'$  Wasserstoff, Alkyl ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) gegebenenfalls durch Hydroxyl, Phenyl oder Carbamoyl substituiert, bedeutet oder die Reste  $\text{R}_7'$  und  $\text{R}_8'$  bilden zusammen mit dem gemeinsamen N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinring,

$\text{R}_3''$  Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Alkyl, Aryl oder eine gegebenenfalls mono- oder di-substituierte Aminogruppe, deren Substituenten gegebenenfalls über ein Heteroatom ringgeschlossen sein können,

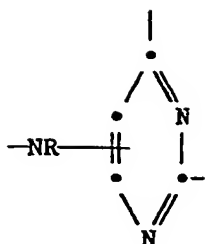
X die direkte Bindung zu B, oder einen  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylenrest, einen Triazinylrest, einen Pyrimidylrest, einen Halogen substituierten Pyrimidylrest oder einen Phenylrest und

B einen basischen oder kationischen Rest, x mindestens 1, mit der Bedingung, dass im Molekül gleichviel oder mehr Gruppen B vorhanden sind als Sulfonsäuregruppen.

2. Azoverbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass F den Rest einer sulfonsäuregruppenhaltigen Disazoverbindung bedeutet.

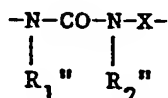
3. Azoverbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass A einen Rest der Formel  $-\text{NR}-\text{CO}-\text{R}_1-$  bedeutet.

4. Azoverbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass A einen Rest der Formel



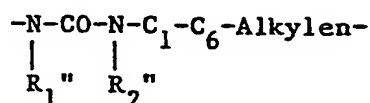
bedeutet.

5. Azoverbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass A einen Rest der Formel



bedeutet.

6. Azoverbindungen gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass A einen Rest der Formel



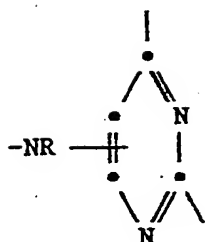
bedeutet.

7. Azoverbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass x die Zahlen 1 oder 2 bedeutet.

8. Azoverbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass x die Zahl 1 bedeutet.

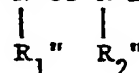
9. Verfahren zur Herstellung von Azoverbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man, sofern A den Rest der Formeln

$\text{-NR-CO-R}_1\text{-}$ ,  $\text{-NR-CO-CH(NR-CO-R}_1\text{-)}_2$ ,  $\text{-NR-CO-R}_2\text{-}$  und

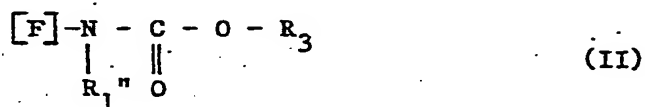


bedeutet, auf eine Kupplungskomponente ein diazotier-

tes Amin kuppelt, wobei der Rest A-Halogen in der Diazokomponente oder in der Kupplungskomponente bereits vorliegt und die Verbindung F-A-Halogen mit einer den Rest B einführenden Verbindung  $(H)_y-B$  ( $y = 0, 1, 2$ ) umsetzt und die erhaltene Verbindung gegebenenfalls quaterniert, oder sofern A den Rest der Formel  $-N-CO-N-X-$  bedeutet,



a) eine Verbindung der Formel II



worin  $R_1''$  und F die angegebene Bedeutung haben und  $R_3$  unsubstituiertes Phenyl, Halogen substituiertes Phenyl,  $C_1-C_4$ -Alkyl substituiertes Phenyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Alkylenphenyl bedeutet, mit einer Verbindung der Formel III



worin R die angegebene Bedeutung hat und  $B'$  ein den Rest  $(B)_x$  tragendes Brückenglied kondensiert, oder

b) eine Verbindung der Formel VIII

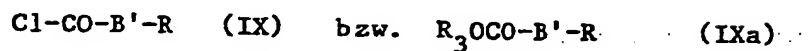


mit einer Verbindung der Formel III in Gegenwart von Phosgen umgesetzt, wobei die Symbole F und  $R_1''$  die angegebene Bedeutung haben, oder indem man

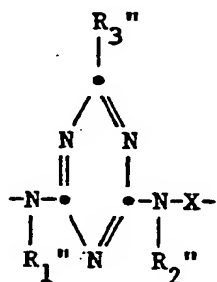
c) eine Verbindung der Formel VIII



mit einer Verbindung der Formel IX

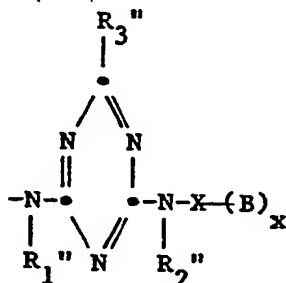


worin F,  $R_1''$ ,  $R_3$ ,  $B'$  und R die angegebene Bedeutung haben, kondensiert, oder sofern A den Rest der Formel



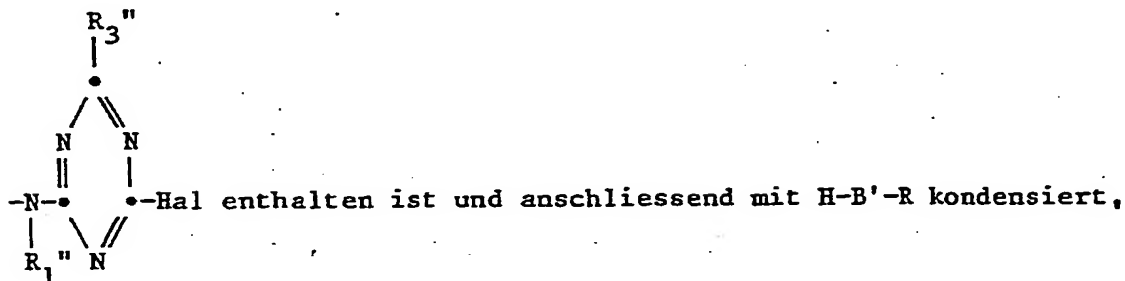
bedeutet, entweder

a) eine Diazoverbindung diazotiert und auf eine Kupplungskomponente zu einer Azoverbindung F kuppelt, wobei in der Diazokomponente oder Kupplungskomponente der Rest der Formel



vorhanden ist, oder

b) eine Diazoverbindung diazotiert und auf eine Kupplungskomponente zu einer Azoverbindung F kuppelt, wobei in der Diazokomponente oder Kupplungskomponente der Rest der Formel



wobei die Symbole die angegebene Bedeutung haben.

10. Verwendung der Azoverbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, Papier, Leder und zur Bereitung von Tinten.

11. Verwendung der Azoverbindungen gemäss Anspruch 10 zum Färben und Bedrucken von natürlichen und regenerierten Cellulosematerialien, vor allem Baumwolle und Viscose.

12. Verwendung der Azoverbindungen gemäss Anspruch 10 zum Färben und Bedrucken von Papier aller Arten.

13. Verwendung der Azoverbindungen gemäss Anspruch 10 zum Färben und Bedrucken von gebleichtem, ungeleimten ligninfreien Papier.

14. Verwendung der Azoverbindungen gemäss Anspruch 10 zum Färben und Bedrucken von Polyacrylnitrilmaterialien.

15. Die mit den Azoverbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 behandelten bzw. gefärbten und bedruckten Materialien.

FO 7.1 DOE/am\*/eg\*/sch\*





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0122458

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 2731

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X	EP-A-0 051 041 (SANDOZ)  * Seiten 1-10; Beispiele 1-132, 159 *	1, 2, 4 7-14	
X	FR-A-2 424 305 (SANDOZ)  * Seite 1, Formel 1; Seite 10, Formel 1a; Seite 29, Beispiel 1; Beispiele 29-47, 48; Beispiele 79-129 *	1, 2, 4 7-14	
X	EP-A-0 065 595 (BAYER)  * Seiten 18, 19, Beispiel 2; Seiten 20, 21, Beispiel 3 *	1, 2, 4 7-14	
Y	FR-A-1 345 814 (SANDOZ)  * Seite 1 *	1, 2-4 7-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
Y	FR-A-1 263 438 (SANDOZ)  * Seite 3, linke Spalte, Formeln 2-4 *	1-4, 7- 14	
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 84, Nr. 22, 31. Mai 1976, Seite 95, Nr. 152226a, Columbus, Ohio, USA; & JP - A - 75 161 522 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 27.12.1975 * Zusammenfassung *	1, 4, 7- 14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-07-1984	Prüfer GREEN C.H.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

01 22458  
Nummer der Anmeldung

EP 84 10 2731

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X	EP-A-0 059 355 (BAYER)  * Seiten 1-4; Seiten 6-8, Formeln 2-5; Seite 71, Beispiel 9 *	1, 2, 4, 7, 8, 9- 14	C 09 B 43/00 C 09 B 44/00 C 09 B 39/00 C 09 B 62/00 C 09 B 29/30 C 09 B 31/08 D 06 P 1/02 D 21 H 1/46
X	EP-A-0 062 825 (BAYER)  * Seiten 1-3, Formeln I-III; Seiten 13, 14, Beispiel 1; Seiten 18, 19, Beispiel 2; Seiten 19-21, Beispiel 3 *	1, 2, 4, 7-14	
X	DE-A-3 114 088 (BAYER)  * Seiten 1-4; Seiten 26-30, Beispiele 2, 3 *	1, 2, 4, 7-14	
X	FR-A-1 364 178 (ICI)  * Seite 1, Formel; Seite 4; Seite 6, Beispiel 24 *	1, 2, 4, 7-14	
X	FR-A-2 512 041 (BAYER)  * Seiten 1-4; Seiten 14-18, Beispiele 2, 3 *	1, 2-4, 7-14	
X	EP-A-0 062 824 (BAYER)  * Seiten 19, 20; Beispiel 5 *	1, 2, 4, 7-14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-07-1984	Prüfer GREEN C.H.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0122458

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 2731

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 3
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Y	FR-A-1 465 831 (GEIGY) * Seite 1 *	1,3-5 7-14	
Y	GB-A- 995 502 (ICI) * Seite 1 *	1,2,7- 14	
Y	FR-A-1 365 389 (ICI) * Seite 1 *	1-4,7- 14	
Y	FR-A-1 365 386 (ICI) * Seite 1 *	1-4,7- 14	
P,X	FR-A-2 525 620 (SANDOZ) * Seiten 1,2; Seite 20, Beispiel 15; Seite 21, Beispiel 16; Seiten 21-23, Beispiele 17-80; Seite 25, Formel 81d *	1,2,4, 7-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
P,X	EP-A-O 098 430 (BAYER) * Seiten 1-7; Seite 26, Beispiel 18 *	1,2,4, 7-14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-07-1984	Prüfer GREEN C.H.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPA Form 1503.03 B2

is Page Blank (uspto)